

Umlagerung von Allylcarbinyl-Grignard- verbindungen: anionisch oder radikalisch?

von
Werner Streit
aus
Erlangen

Umlagerung von Allylcarbiny-Grignard- verbindungen: anionisch oder radikalisch?

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Werner Streit

aus

Erlangen

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 12. März 1973

Dekan:

Prof. Dr. W. Heumann

1. Berichterstatter:

Wiss. Rat Dr. A. Maercker

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. J. Bestmann

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Oktober 1970 bis Dezember 1972 am Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Herrn wiss. Rat Dr. A. Maercker danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, für die Großzügigkeit in seiner Betreuung, für seine stete und nie ermüdende Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Prof. Dr. G. Hesse möchte ich meinen Dank für das Vertrauen, das er mir durch die Anstellung als wiss. Hilfskraft an seinem Institut entgegengebracht hat, aussprechen.

Meinen Kollegen danke ich aufrichtig für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Ich widme diese Arbeit
meinen Eltern, die groß-
zügig mein Studium ermög-
licht haben.

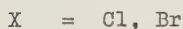
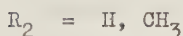
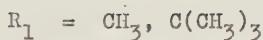
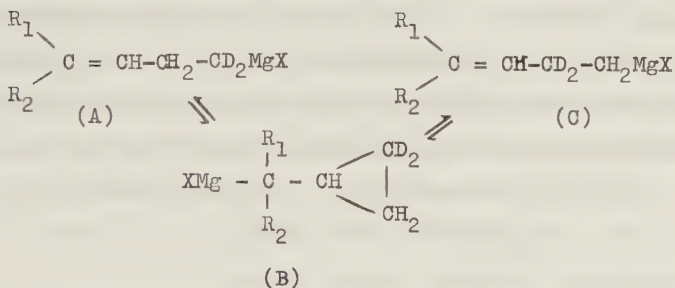


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548406_0004

Zusammenfassung

Die Umlagerung der magnesiumorganischen Allylcarbinyl-Verbindungen $A \rightleftharpoons C$ wurde kinetisch untersucht. Sie verläuft nach folgendem Schema:



Die cyclische Grignardverbindung B ist im Gleichgewicht nicht nachweisbar. Die Markierungsexperimente zeigen jedoch, daß diese Zwischenstufe durchlaufen wird. Die Einstellung des Gleichgewichtes $A \rightleftharpoons C$ wurde von beiden Seiten her vorgenommen und die Geschwindigkeit der Einstellung NMR-spektroskopisch verfolgt.

Bei der Synthese der Grignardverbindungen aus den entsprechenden Homoallylbromiden traten Radikalnebenreak-

tionen auf. Das Ausmaß der Radikalreaktionen ist stark von der Struktur und der Gruppenhäufung durch Substituenten in den eingesetzten Bromiden abhängig.

Durch Kombination von gaschromatographischen und kernresonanzspektroskopischen Untersuchungsmethoden gelang bei der Umlagerung von 3-Pentenylmagnesiumbromid - 1,1 -d₂ erstmalig der Beweis, daß es sich bei der Zwischenstufe B um eine echte Zwischenverbindung handelt und nicht etwa nur um einen Übergangszustand. Die C-C-Bindung zwischen dem carbanionischen Zentrum und dem Cyclopropanring hat nämlich genügend Zeit zur freien Rotation, so daß zusätzlich zur Äquilibrierung hier auch noch cis- trans-Isomerisierung beobachtet werden konnte.

Beide Reaktionen laufen mit Geschwindigkeiten gleicher Größenordnung ab. Für beide Reaktionen wurde eine starke Abhängigkeit von der Konzentration und vom Lösungsmittel festgestellt.

Entscheidenden Einfluß auf die Umlagerung hatten sterische Wechselwirkungen, die bei den Ausgangsverbindungen (A) und bei den Zwischenverbindungen (B) auftraten. Der Halogenrest der Grignardverbindung beeinflusste dagegen in konzentrierten Lösungen die Umlagerungsgeschwindigkeit nur geringfügig. Die verschiedenen Einflüsse der Alkylsubstituenten in 4-Stellung zum Magnesium auf die Reaktionsgeschwindigkeit werden diskutiert. Dabei ließ sich erstmalig der Beweis erbringen, daß die

Umlagerung von Allylcarbinylmagnesiumverbindungen keinesfalls über Radikalzwischenstufen abläuft. Auch CIDNP-Experimente sprachen gegen einen Radikalmechanismus. Die kinetischen Untersuchungen an dem System $A \rightleftharpoons C$ zeigen, daß die Umlagerung und die cis- trans-Isomerisierung bei höheren Konzentrationen gut als Reaktionen 1. Ordnung beschrieben werden können. Sie laufen aber bimolekular ab. Der einleitende Schritt besteht wahrscheinlich in der Wechselwirkung zwischen einem Magnesiumatom und den π -Orbitalen der Doppelbindung. Ein Mechanismus für die Umlagerung wird vorgeschlagen.

Inhaltsverzeichnis

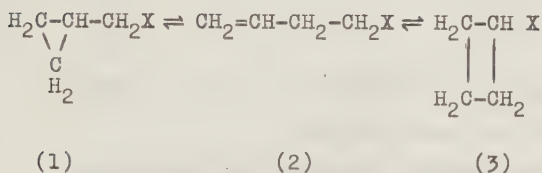
	Seite
Theoretischer Teil	
1. Einführung und Problemstellung	1
1.1. Carboniumionen	1
1.2. Carbene	2
1.3. Radikale	2
1.4. Carbanionen	3
2. Darstellung der Ausgangssubstanzen	9
2.1. trans-3-Pentenylbromid-1,1-d ₂	9
2.2. trans-3-Pentenylbromid und cis,trans-3-Pentenylbromid	10
2.3. 3-Pentenylbromid-2,2-d ₂ und 3-Pentenylchlorid-2,2-d ₂	11
2.4. 5,5-Dimethyl-3-hexenylbromid-1,1-d ₂	12
2.5. 4-Methyl-3-pentenylbromid-1,1-d ₂	13
2.6. Versuche zur Synthese von 3-Pentalal aus 3-Pentenol und 5,5-Dimethyl-3-hexenal aus 5,5-Dimethyl-3-hexenol	14
2.7. Darstellung der Grignardverbindungen	16
3. Das Gleichgewicht 3-Pentenylmagnesiumbromid-1,1-d ₂ $\rightleftharpoons$ 3-Pentenylmagnesiumbromid-2,2-d ₂	25
3.1. Die Umlagerung von 3-Pentenylmagnesiumbromid-1,1-d ₂	25
3.2. Die Umlagerung von 3-Pentenylmagnesiumbromid-2,2-d ₂	27
3.3. Kinetische Untersuchungen	30
3.3.1. Formalkinetik	30
3.3.2. Temperaturabhängigkeit der Umlagerung	32
3.3.3. Einfluß des Lösungsmittels auf die Umlagerung	34
3.3.4. Konzentrationsabhängigkeit der Umlagerung	43

	Seite
3.4. Isomerisierung von trans-3-Pentenyl- magnesiumbromid-1,1-d ₂	51
3.4.1. Isomerisierung von trans-3-Pentenyl- magnesiumbromid und cis, trans-3- Pentenylmagnesiumbromid	51
3.4.2. Kinetische Untersuchungen der Iso- merisierung von trans-3-Pentenyl- magnesiumbromid-1,1-d ₂	53
4. Das Gleichgewicht 3-Pentenylmagnesiumchlorid -2,2-d ₂ und 3-Pentenylmagnesiumchlorid-1,1-d ₂	62
5. Umlagerungsversuche mit 5,5-Dimethyl-3-hexenyl- magnesiumbromid-1,1-d ₂	64
6. Umlagerungsversuche mit 4-Methyl-3-pentenyl- magnesiumbromid-1,1-d ₂	70
7. CIDNP-Versuche bei der Umlagerung von 3-Bu- tenylmagnesiumbromid	78
8. Photochemische Umlagerungsversuche mit 4-Me- thyl-3-pentenylmagnesiumbromid-1,1-d ₂ und 3- Pentenylmagnesiumbromid	83
9. Mechanismus für die Homoallylumlagerung von Grignardverbindungen und gleichzeitiger cis- trans-Isomerisierung	87
10. Experimenteller Teil	91
Literaturverzeichnis	131

THEORETISCHER TEIL

1. Einführung und Problemstellung.

Umlagerungen von Allylcarbinyilverbindungen (2) können formal durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden:

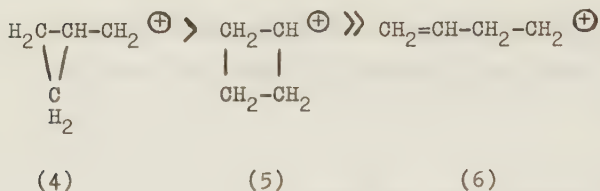


Die Endprodukte, die aus diesen Umlagerungen hervorgehen, werden entscheidend davon bestimmt, ob sie über kationische, carbenoide, radikalische oder carbanionische Zwischenstufen verlaufen.

1.1. Carboniumionen:

Die eingehend untersuchten kationischen Umlagerungen von Cyclopropylcarbiny- und Cyclobutylverbindungen liefern in thermodynamisch kontrollierten Reaktionen ausschließlich offenkettige Allylcarbinyilverbindungen. Unter den Bedingungen einer kinetisch kontrollierten Reaktion können aus Homoallylderivaten auch Cyclopropylcarbiny- und Cyclobutylverbindungen erhalten werden.

Für die Stabilität der ionischen Zwischenstufe gilt¹⁾:



Diese Abstufungen der Stabilität der Ionen wurden durch Solvolysereaktionen bestimmt.

Bei den Reaktionsprodukten ist aber die Allylcarbinylverbindung stets um ungefähr 10 Kcal/Mol stabiler²⁾.

Ein unsymmetrisches, nichtklassisches Bicyclobutoniumion mit den Formeln (4) - (6) als Grenzstrukturen diskutiert J. D. Roberts. Für dieses Ion erhält er ein Energieminimum durch LCAO - Berechnungen, bei denen Spannungsenergien, die durch Verzerrung der Bindungswinkel entstehen, berücksichtigt werden³⁾.

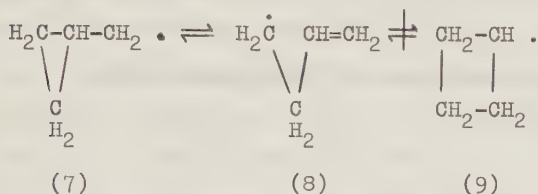
1.2. Carbene:

Cyclopropylcarbene liefern Cyclobutene, Alkene und Alkine. Die Richtung der Ringöffnung hängt von der Art der Substituenten ab^{4) 5) 6) 7)}.

1.3. Radikale:

Cyclopropylcarbinylradikale liefern Produkte, die

den unveränderten Dreiring und das Homoallylsystem enthalten^{8) 9) 10) 11)}. In keinem Fall konnten jedoch Cyclobutyllderivate nachgewiesen werden. Es gilt¹²⁾:



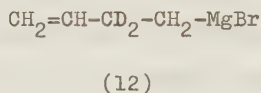
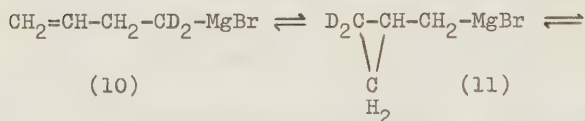
Die cyclische Zwischenstufe konnte bei der Decarboxylierung von cis-4-Pentenal-5-d₁ nachgewiesen werden¹³⁾.

1.4. Carbanionen:

Ein ähnliches Stabilitätsverhalten wie die Allylcarbinylradikale zeigen die Allylcarbinylanionen, wie rechnerische Abschätzungen ergaben^{3) 14)}. Deshalb konnten auch noch nicht Cyclopropylcarbinyl- oder Allylcarbinylanionen im Gleichgewicht mit Cyclobutylanionen nachgewiesen werden.

Bei Untersuchungen an Allylcarbinyl- Grignardverbindungen fanden Roberts und Mitarbeiter, daß das α-markierte Allylcarbinylmagnesiumbromid (10) sich mit einer Halbwertszeit von 30 Stunden bei 27°C zu etwa 50 % in das β-markierte Allylcarbinylmagnesiumbromid (12) umlagerte¹⁵⁾. Diese Umwandlung kann mit der Annahme

einer Cyclopropylcarbinylzwischenstufe (11) erklärt werden, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die eine oder andere der beiden offenkettigen Verbindungen zerfallen kann.



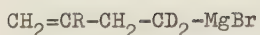
Der direkte Nachweis der cyclischen Zwischenstufe (11) im Gleichgewicht ist jedoch noch nicht gelungen. Die aus dem Cyclopropylcarbinylbromid nach üblichen Darstellungsverfahren gewonnene Grignardverbindung besitzt keine cyclische Struktur, sondern war mit Allylcarbinylmagnesiumbromid identisch. Die Cyclopropanverbindung läßt sich aber bei Hydrolyse in situ oder bei tiefen Temperaturen zum Teil abfangen¹¹⁾.

Einen weiteren Hinweis für eine cyclische Zwischenstufe (11) bildete die Synthese des stabilen Diphenylcyclopropylcarbinylkaliums. Da die Kohlenstoff-Kalium-Bindung einen stärkeren ionischen Charakter besitzt als die Kohlenstoff-Magnesium-Bindung, kann die partielle negative Ladung am Kohlenstoff durch Delokali-

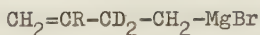
sierung über die beiden Phenylgruppen stabilisiert werden¹⁶⁾.

Die Umkehrbarkeit der Umlagerung konnte durch Synthese der offenkettigen Lithiumverbindung in Äther und anschließende Zugabe von Tetrahydrofuran gezeigt werden. Dabei tritt sofort das tiefrot gefärbte cyclische Anion auf. Die cyclische Struktur konnte durch das Kernresonanzspektrum bestätigt werden¹⁶⁾.

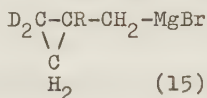
Wurde der Ringschluß zur Cyclopropanzwischenstufe durch einen Substituenten in 3-Stellung zum Metall behindert, so erfolgte eine wesentliche Verzögerung der Umlagerung. Mit einer Phenylgruppe in der 3-Stellung [(13); $R=C_6H_5$] konnten z. B. erst nach mehrstündigem Erhitzen bei 100°C meßbare Mengen der umgelagerten Verbindungen nachgewiesen werden¹⁷⁾. Die Phenylgruppe in 3-Stellung sollte bei der Umlagerung von (13) nicht nur eine sterische Hinderung bewirken, denn bei der Bildung der Zwischenverbindung (15) muß noch zusätzlich die Konjugation mit dem Phenylring aufgehoben werden. Der Ersatz der Phenylgruppe durch eine Methylgruppe ergab aber eine Umlagerungsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung, so daß die Verzögerung wohl in erster Linie auf sterischen Effekten beruhen dürfte¹⁸⁾.



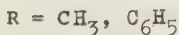
(13)



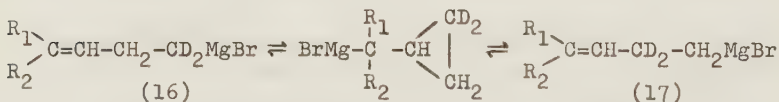
(14)



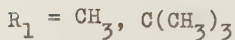
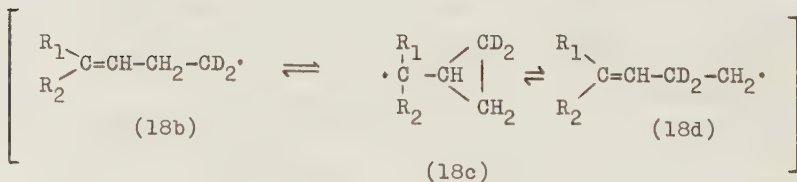
(15)



Hier setzte die vorliegende Arbeit ein. Aus den bisherigen Ergebnissen^{17) 18)} konnte noch nicht eindeutig geschlossen werden, ob die Umlagerung radikalisch oder anionisch verläuft.



(18a)



Die Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel und von der Konzentration¹⁸⁾ der metallorganischen Verbindung sprachen zwar für einen anionischen Mechanismus. Eine endgültige Entscheidung schien aber erst möglich, wenn man geeignete Substituenten in das Homoallylsystem einführte, die einen von beiden Mechanismen erschwerten.

Am günstigsten erschien es, die Substituenten in 4-Stellung zum Magnesium zu variieren. Sie haben auf die Stabilität der Zwischenstufen (18a) und (18c) den größten Einfluß. Die Substituenten stehen nämlich entweder direkt am carbanionischen Zentrum der Grignardverbindung (18a) oder am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom des Radikals (18c). Führt man z. B. eine oder zwei Methylgruppen in 4-Stellung zum Magnesium ein, so entstehen bei einer radikalischen Umlagerung einmal ein sekundäres das andere Mal ein tertiäres Radikal (18c). Nach neueren Vorstellungen ist bei Radikalen¹⁹⁾ keine große Stabilitätszunahme in der Reihenfolge primär, sekundär und tertiär zu erwarten. Bei Grignardverbindungen sollte aber die Stabilität in der angegebenen Reihenfolge abnehmen. Als Begründung wird die Zunahme der partiellen negativen Ladung am α -C - Atom durch den induktiven Effekt der Alkylgruppen angeführt. Die Stabilitätszunahme beim Übergang von einer sekundären

Grignardverbindung zu einer primären wurde kürzlich auch quantitativ erfaßt²⁰⁾.

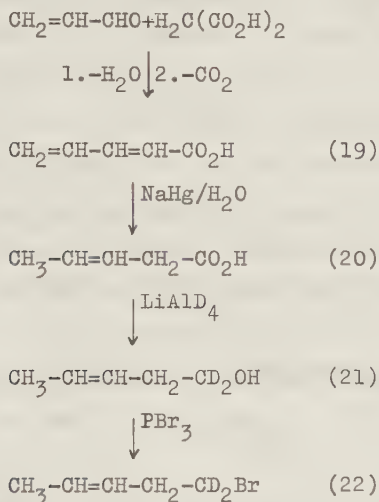
Ein Stabilitätsunterschied in der Zwischenstufe (18a) wird sich auf die Aktivierungsenergie für die Umlagerung stark auswirken, da die Ausgangsverbindungen (16) und (17) jeweils primäre Grignardverbindungen sind. Methylgruppen als Substituenten in 4-Stellung zum Magnesium scheinen daher besonders geeignet, um aus kinetischen Daten Aussagen über den Mechanismus zu liefern. Zusätzliche Informationen über den Einfluß von sterischen Wechselwirkungen auf die Umlagerung erhoffte man sich durch eine tert. Butylgruppe an Stelle einer Methylgruppe in 4-Stellung zum Magnesium.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb untersucht, ob und mit welcher Geschwindigkeit die in 4-Stellung zum Magnesium mit Alkylgruppen substituierten Grignardverbindungen (16) und (17) umlagern.

2. Darstellung der Ausgangssubstanzen.

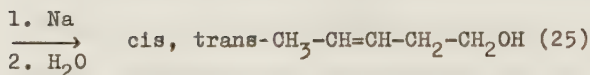
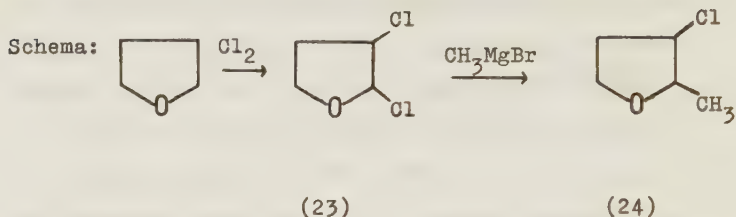
2.1. trans - 3- Pentenylbromid - 1,1 - d₂ (22)

Schema:

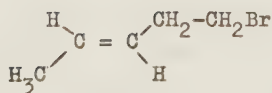
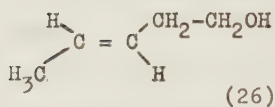


Vinylacrylsäure (19) wurde durch Doebner-Kondensation von Acrolein mit Malonsäure und anschließende Decarboxylierung erhalten^{21) 22)}. Die Reduktion von Vinylacrylsäure mit Natriumamalgam im alkalischen Medium ergab in guter Ausbeute trans-3-Pentensäure (20)^{23) 24)}. Durch Reduktion der Säure mit Lithiumaluminiumdeuterid wurde trans-3-Pentenol- 1,1 - d₂ (21) hergestellt. Die Überführung des Alkohols in das Bromid (22) geschah mit Phosphortribromid.

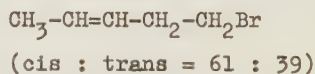
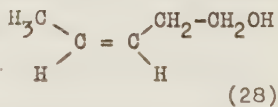
2.2. trans - 3 - Pentenylbromid (27) und cis , trans - 3 - Pentenylbromid (29).



gaschromatographische Trennung



(27)



(29)

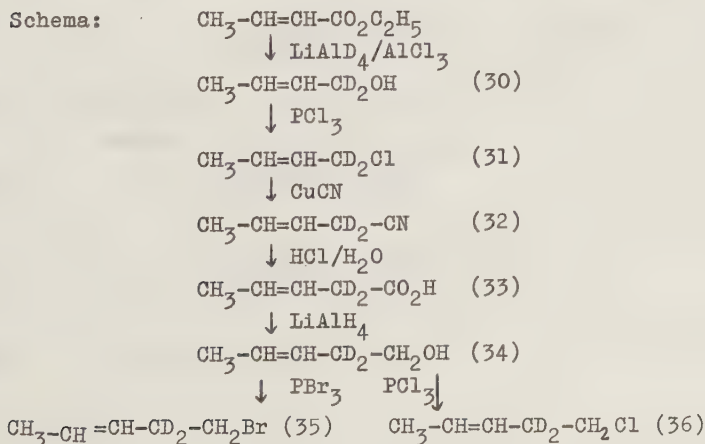
2,3-Dichlortetrahydrofuran (23) erhielt man durch radikalische Chlorierung von Tetrahydrofuran in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorgas²⁵⁾. Katalysiert wurde die Reaktion mit Jod. Durch Umsetzen mit Methylmagnesiumbromid erhielt man aus 2,3-Dichlortetrahydrofuran (23)

2-Methyl-3-chlortetrahydrofuran (24)²⁵⁾, das sich mit granuliertem Natrium ringspalten ließ und nach Hydrolyse ein cis, trans- Gemisch von 3- Pentenol (25) ergab²⁵⁾.

Die Auftrennung des Isomerengemisches erfolgte gas-chromatographisch. Die Bromide (27) und (29) entstanden aus den Alkoholen trans-3-Pentenol (26) und cis-3-Pentenol (28) durch Umsetzung mit Phosphortribromid²⁵⁾. Um eine Isomerisierung über das Bicyclobutonium-Ion zu verhindern, die im wesentlichen nur die trans- konfigurierten Homoallylbromide ergeben hätte^{26 - 32)}, wurde unter schonenden Bedingungen bei - 60°C gearbeitet^{33) 34)}. Dennoch erfolgte eine teilweise Isomerisierung des cis - Produktes, der Anteil an cis- 3-Pentenylbromid war auf 61 % gesunken.

2.3. 3-Pentenylbromid - 2,2- d₂ (35) und 3-Pentenylchlorid -2,2-d₂ (36).

Schema:

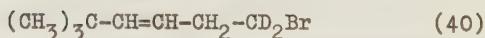
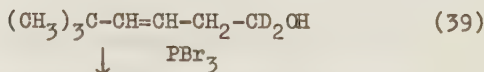
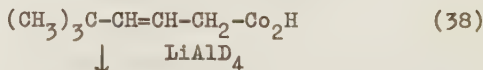
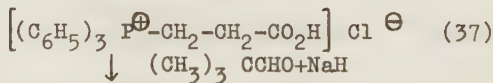
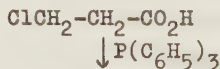


Durch Reduktion von Crotonsäureäthylester mit Aluminiumdeuterid (aus $\text{LiAlD}_4 + \text{AlCl}_3$)³⁵⁾ ³⁶⁾ bekam man in guter Ausbeute Crotylalkohol-1,1-d₂ (30), der mit Phosphortrichlorid in Crotylchlorid - 1,1-d₂ (31) überführt wurde³⁷⁾. Eine Kettenverlängerung um ein C-Atom gelang über das Chlorid (31); durch Reaktion mit Kupfer(I) -cyanid entstand 3-Pentensäurenitril - 2,2-d₂ (32)³⁸⁾.

Bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure fiel 3-Pentensäure - 2,2-d₂ (33) an³⁸⁾ ³⁹⁾. Ein geringer Prozentsatz an H - D - Austausch fand dabei allerdings auch statt (Deuterierungsgrad 94 %). Mit Lithiumalanat wurde die Säure (33) zu 3-Pentenol - 2,2-d₂ (34) reduziert und mit Phosphortribromid in 3-Pentenylbromid - 2,2-d₂ (35) umgewandelt. Mit Phosphortrichlorid erhielt man aus (34) 3-Petenylchlorid -2,2-d₂ (36).

2.4. 5,5-Dimethyl - 3- hexenylbromid - 1,1-d₂ (40)

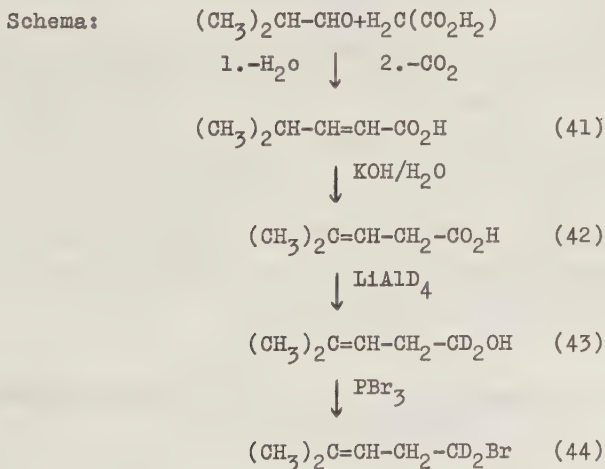
Schema:



Mit Hilfe der Wittig-Reaktion wurde aus dem Phosphoniumsalz (37) und Pivalaldehyd in Dimethylsulfoxid 5,5-Dimethyl-3-hexensäure (38) erhalten⁴⁰⁾. Als Base diente Natriumhydrid. Bei der Synthese erwies es sich als günstig, die Base in geringem Unterschuß zu verwenden, um eine Isomerisierung zu 5,5- Dimethyl-2-hexensäure durch Dimethylsulfinyl-natrium zu verhindern^{41 - 48)}.

Von der Säure gelangte man auf dem gleichen Weg wie oben beschrieben zu 5,5-Dimethyl - 3- hexenylbromid - 1,1- d₂ (40).

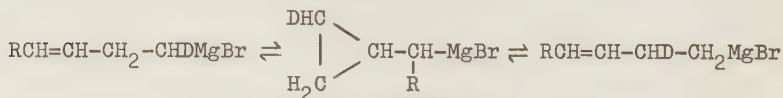
2.5. 4-Methyl-3-pentenylbromid - 1,1-d₂ (44)



4-Methyl-2-pentensäure (41), die durch Kondensation von Malonsäure mit Isobutyraldehyd entstanden war⁴⁹⁾, lagerte sich bei 100°C in 30 %iger Kalilauge zu 85 % in 4-Methyl-3-pentensäure (42) um^{49) 50)}. Das Säuregemisch (41) und (42) reduzierte man mit Lithiumaluminiumdeuterid zu den Alkoholen und reinigte (43) durch präparative Gaschromatographie. Bei der Bromierung von (43) mit Phosphortribromid trat auch bei einer Reaktionstemperatur von - 30°C teilweise Isomerisierung in 4-Methyl-2-pentenylbromid -1,1-d₂ (8 %) ein.

2.6. Versuche zur Synthese von 3-Pentalal aus 3-Pentanol und von 5,5-Dimethyl-3-hexenal aus 5,5-Dimethyl-3-hexenol.

Bei einer in α -Stellung zum Magnesium monodeuterierten Grignardverbindung wäre schon nach der Synthese im NMR-Spektrum ein α -Methylensignal vorhanden. Dadurch ist auf NMR-spektroskopischem Wege eine Konzentrationsbestimmung möglich. Bei der Homoallylumlagerung dieser Grignardverbindung wird im NMR-Spektrum die Intensität der α -Methylenprotonen zunehmen.



Das System sollte daher für kinetische NMR-Messungen

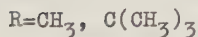
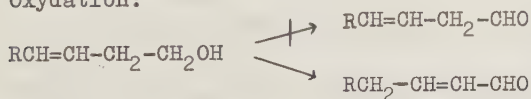
besonders gut geeignet sein.

Deshalb wurde versucht, aus 3-Pentenol (25) und aus 5,5-Dimethyl-3-hexenol die zugehörigen β,γ -ungesättigten Aldehyde herzustellen. Die monodeuterierten Alkohole sollte man dann durch Reduktion mit Lithium-aluminiumdeuterid erhalten. 5,5-Dimethyl-3-hexenol ließ sich durch Wittigreaktion aus Pivaldehyd und dem Lithiumsalz des 3-Hydroxypropyliden-triphenylphosphorans herstellen. Das Ylid hatte man beim Einwirken von Butyllithium auf 3-Hydroxypropyl-triphenylphosphoniumchlorid erhalten⁵¹⁾.

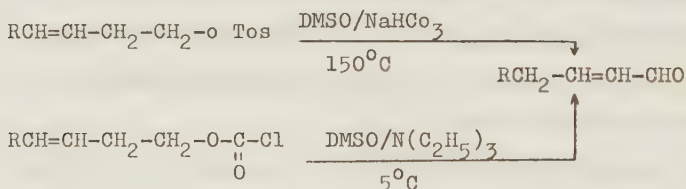
Bei den Versuchen, die Alkohole zu Aldehyden zu oxydieren, entstanden allerdings in niedrigen Ausbeuten im wesentlichen nur die α,β -ungesättigten Aldehyde. Durch die Konjugation der C=C-Doppelbindung mit der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung erfolgte offenbar Stabilisierung.

Die Oxydation der Alkohole mit einem Komplex aus Pyridin und Chrom (VI)-oxid in Methylenchlorid^{52) 53) 54)} führte ebensowenig zum Erfolg wie die Oxydationsversuche mit aktiviertem Braunstein in Petroläther^{55) 56)}.

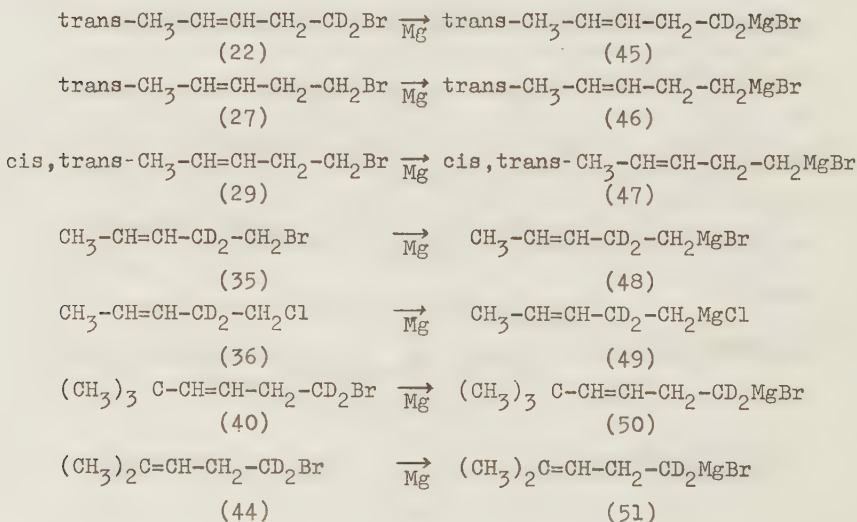
Oxydation:



Die Spaltung der Tosylate in Dimethylsulfoxid mit Natriumhydrogencarbonat bei höherer Temperatur^{57) 58)} und die der Chlorameisensäureester in Dimethylsulfoxid mit Triäthylamin bei 5°C⁵⁹⁾ führte wiederum zu den isomerisierten α,β -ungesättigten Aldehyden. In Anwesenheit von Basen tritt in DMSO bei ungesättigten Verbindungen bekanntlich leicht Isomerisierung ein⁶⁰⁾.



2.7. Darstellung der Grignardverbindungen.



Bei der Synthese der Grignardverbindungen wurde besonders darauf geachtet, die äußeren Bedingungen konstant zu halten, um später quantitative Vergleiche ziehen zu können. Die chemischen Eigenschaften metallorganischer Verbindungen werden durch Feuchtigkeit, Sauerstoff und metallische Verunreinigungen wesentlich beeinflusst. Auch das Schlenkgleichgewicht ist von diesen Faktoren stark abhängig^{61) 62)}.

Durch Feuchtigkeitsspuren entstehen Magnesiumalkoxide, die sich an der Assoziation der Grignardverbindung beteiligen^{63) 64)}. Außerdem können metallische Verunreinigungen, die bei bestimmten Reaktionen als Katalysatoren wirken, deaktiviert werden⁶⁵⁾. Deshalb wurde bei allen Versuchen das gleiche zweifach sublimierte hochreine Magnesium verwendet und auf peinlichsten Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet. Da bei der Synthese der Grignardverbindungen durch radikalische Nebenreaktionen an der Magnesiumoberfläche^{66) 68) 69) 70)} Kohlenwasserstoffe entstehen, die die Umlagerung beeinflussen^{18) 20)}, wurde darauf geachtet, das Verhältnis Grignardverbindung:Kohlenwasserstoff konstant zu halten. Man stellte meist auf die gleiche Art etwa zweimolare Lösungen her und verdünnte anschließend auf die gewünschte Konzentration. Wollte man höhere Konzentrationen der Grignardverbindungen erreichen, so wurde ein Teil des Lösungsmittels abgezogen. Dabei änderte sich allerdings auch das oben erwähnte Verhältnis. Wesentliche Unterschiede der Aus-

beuten an Grignardverbindung (48) in Diäthyläther und Tetrahydrofuran konnten nicht festgestellt werden. Auch der Einfluß des Halogens - ob Chlorid (49) oder Bromid (48) - war nur geringfügig. Die Ausbeuten wurden NMR-spektroskopisch bestimmt. Dabei verglich man die Intensität der α -Methylenprotonen der Grignardverbindung mit der Gesamtintensität der Vinylprotonen.

Tab. 1

Verbindung	Lösungsmittel	Ausbeute %
------------	---------------	------------

45	Et ₂ O	45-52
46	Et ₂ O	50
47	Et ₂ O	54
48	Et ₂ O	70
48	THF	72
49	Et ₂ O	64
50	Et ₂ O	20-25
51	Et ₂ O	40

Diese Ausbeuten lagen um 8 - 20 % niedriger als die durch Titration abgeschätzten Werte.

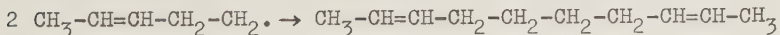
Bei allen α -deutierten Grignardverbindungen, die in 4-Stellung nur einen Alkylsubstituenten besaßen, war direkt nach der Synthese NMR-spektroskopisch noch keine Umlagerung festzustellen. Bei der Synthese der

Verbindung (51) mit zwei Alkylgruppen war dagegen in jedem Falle bereits eine Umlagerung zwischen 2 und 5 % eingetreten.

Der Unterschied in den Ausbeuten, die durch Titration abgeschätzt wurden, und den NMR-spektroskopisch bestimmten Werten, kann auf Disproportionierungsreaktionen der Radikale zurückgeführt werden^{67) 20)}. Sie entstehen bei der Grignardsynthese, bevor sie sich mit einem $\dot{\text{MgBr}}$ -Radikal zur metallorganischen Verbindung vereinigen⁶⁹⁾. Bei den Verbindungen (45), (46) und (47) betrug der Unterschied 20 %. Bei den Disproportionierungsreaktionen kann sich die Anzahl der Vinylprotonen im Verhältnis 4 : 7 erhöhen:



Wird aber eine Dienbildung durch Deuterium in der β -Stellung behindert, so kann sich die Gesamtintensität der Vinylprotonen, die ja als Bezugssystem für die Ausbeutebestimmung gewählt worden war, im NMR-Spektrum nicht so stark erhöhen. Durch radikalische Wurtz-Kopplung⁷¹⁾ - die hauptsächliche Nebenreaktion bei Grignardsynthesen - lassen sich die Unterschiede nicht erklären, da sich dabei die Zahl der Vinylprotonen nicht ändern dürfte:



Bei der Synthese von (51) begünstigte eine Verunreinigung von 8 % 4-Methyl-2-pentenylbromid -1,1-d₂, das bei der Grignardbildung resonanzstabilisierte Allylradikale lieferte, radikalische Reaktionen. Eine besondere Stabilisierungsmöglichkeit des in 4-Stellung zweifach methylsubstituierten Homoallylradikals durch Umlagerung und Bildung eines tertiären Radikals kann nicht erwartet werden, da es nur unwesentlich stabiler ist als ein primäres oder sekundäres¹⁹⁾, und die beiden Methylgruppen schon vorher über sp²-Hybridorbitale gebunden waren. Somit entfällt im tertiären Radikal ein zusätzlicher Energiegewinn, da die sterische Wechselwirkung im Vergleich zum Homoallylsystem mit einer Methylgruppe in 4-Stellung nicht geringer wird. Die beiden Methylgruppen erhöhen aber durch ihren induktiven Effekt die Elektronendichte im π -System der Doppelbindung und begünstigen einen Angriff des Radikals an der Doppelbindung. Über eine Cyclopropylcarbinylnradikalstufe ist die schon bei der Herstellung von (51) teilweise erfolgte Umlagerung zu erklären^{7) 12)}. Wurde bei der Synthese von (51) ein hoher Anteil an radikalischen Nebenprodukten erhalten, so stieg auch der Anteil an umgelagertem Produkt.

Für die Annahme einer cyclischen Radikalstufe spricht auch das Auftreten eines cyclischen Produktes (0,25 %), das bei einer Reaktion von Tributylzinnhydrid mit 4-Me-

thyl-3-pentenylbromid gefunden wurde⁷²⁾. Ein Grund für die niedrige Ausbeute an (51) dürfte in der verstärkten Gruppenthäufung zu suchen sein. Die intermediär auftretenden Radikale werden aus statistischen Gründen umso mehr Nebenreaktionen eingehen, je größer das Angebot an Reaktionspartnern in der unmittelbaren Umgebung ist.

Die nächsten Reaktionspartner sind die ebenfalls noch an der Oberfläche des Magnesiums adsorbierten Homallylhalogenide mit ihren zahlreichen Wasserstoffatomen. Die stärkste Gruppenthäufung ist bei Verbindung (40) zu finden. Mit ihr erzielte man auch die niedrigsten Ausbeuten bei der Grignardsynthese.

Umlagerungsversuche

Tab. 2

Nr.	Verbin- dung	Lösungs- mittel	Konzen- tration- [Mol/l]	Tempera- tur °C	Geschwin- digkeits- konstante	kex[h ⁻¹]	Gleichge- wichtskon- stante	[48] [45]
U1	45	Et ₂ O	1,50	100	5,0 · 10 ⁻³			
U2	45	Et ₂ O/HMPT	1,5	100	1,0 · 10 ⁻²			
U3	45	Et ₂ O	1,4	100	3,77 · 10 ⁻³			
U4	45	Et ₂ O	1,55	100	4,88 · 10 ⁻³			
U5	45	Et ₂ O	2,0	100	8,74 · 10 ⁻³			
U6	45	Et ₂ O	1,4	120	1,482 · 10 ⁻²			
U7	45	Et ₂ O	2,0	120	3,870 · 10 ⁻²			
U8	45	THF	(0,9)	100				
U9	45	THF/HMPT	(0,9)	100				
U10	45	THF/Et ₂ O	(0,7)	100				
U11	45	THF/Et ₂ O	(0,8)	100				
U12	48	Et ₂ O	1,75	100	5,87 · 10 ⁻³		1,12	± 0,03
U13	48	Et ₂ O	1,75	120	2,407 · 10 ⁻²		1,08	

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	Konzentration [Mol/l]	Temperatur °C	Geschwindigkeitskonstante	Kex [s ⁻¹]	Gleichgewichtskonstante
U14	48	Et ₂ O/HMPT	1,75	100	0,954 · 10 ⁻²		1,13
U15	48	Et ₂ O/HMPT	1,75	100	1,335 · 10 ⁻²		1,10
U16	48	Et ₂ O/THF	1,75	120	1,940 · 10 ⁻²		1,04
U17	48	Et ₂ O/THF	1,75	120	1,793 · 10 ⁻³		1,04
U18	48	Et ₂ O/THF	1,75	120	0,790 · 10 ⁻²		1,1
U19	48	THF/Et ₂ O	1,75	120	0,540 · 10 ⁻²		1,13
U20	48	THF/Et ₂ O	1,75	120	0,540 · 10 ⁻²		1,17
U21	48	THF/Et ₂ O	1,75	120	0,540 · 10 ⁻²		1,21
U22	48	THF	1,78	120	0,418 · 10 ⁻²		1,21
U23	48	THF/HMPT	1,78	120			
U24	48	Et ₂ O	3,6	120	6,93 · 10 ⁻²		0,98
U25	49	Et ₂ O		120	6,93 · 10 ⁻²		0,98
U26	51	Et ₂ O	(1,7)	100			
U27	51	Et ₂ O/HMPT	(1,7)	100			

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	Konzentration [Mol/l]	Temperatur t_G	Geschwindigkeitskonstante	$k_{ex}[h^{-1}]$	Gleichgewichtskonstante
U28	51	Et ₂ O	2,4	100			
U29	51	Et ₂ O	2,4	120			
U30	5lu.48	Et ₂ O	2,0	120			
U31	50	Et ₂ O	1,7-1,8	120			
U32	50	Et ₂ O	1,0	120			

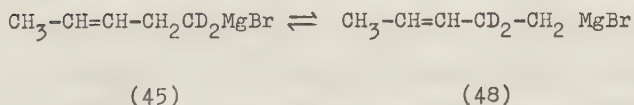
a) Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf Mol/l Lösung.

Die Konzentrationsangaben in Klammern wurden aufgrund der eingesetzten Bromidmenge abgeschätzt.

3. Das Gleichgewicht 3-Pentenylmagnesiumbromid - 1,1-d₂ (45)
 $\rightleftharpoons$ 3-Pentenylmagnesiumbromid -2,2 - d₂ (48).

- 3.1. Die Umlagerung von 3-Pentenylmagnesiumbromid -1,1-d₂ (45).

Durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Grignardverbindung (45) bei Raumtemperatur wochenlang unverändert blieb. Erst bei erhöhter Temperatur (100°C) fand Homoallylumlagerung statt; dabei wanderte die deuterierte α -Stellung in die β -Stellung.



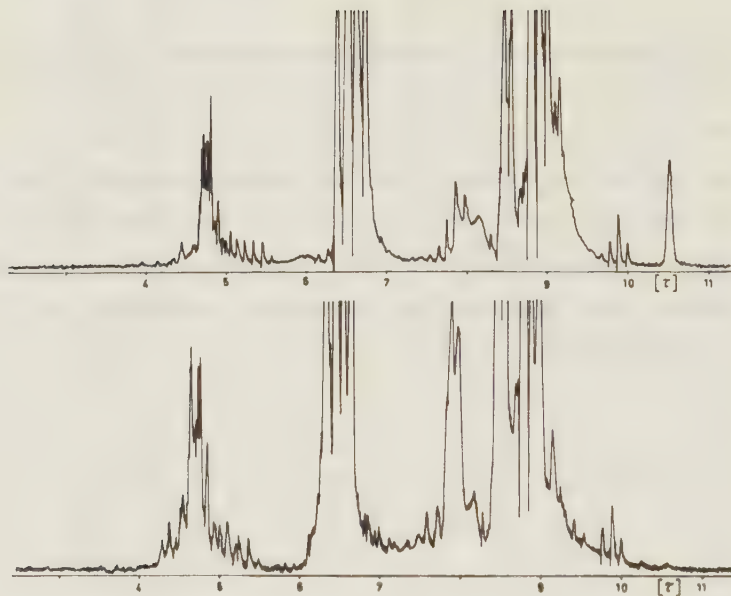


Abb. 1

NMR-Spektrum der Grignardverbindung (45) in Diäthyl-
äther nach und vor der Umlagerung.

In den abgebildeten Kernresonanzspektren trat nach
erfolgter Umlagerung jenseits vom TMS ein neues Signal
auf. Das Signal wird von den α -Methylenprotonen von (48)

verursacht. Die Intensität der β -Methylenprotonen hat, wie die Integration ergab, gleichzeitig abgenommen. Als nächste Frage war zu beantworten, ob die Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion, also reversibel, war.

3.2. Die Umlagerung von 3-Pentenylmagnesiumbromid -2,2-d₂(48).

Bei Raumtemperatur blieb das NMR-Spektrum der Verbindung (48) unverändert. Bei 100°C verringerte das Signal der α -Methylenprotonen langsam seine Intensität bis zu einem konstanten Wert, und bei $\tau = 7,9$ tauchte ein neues Signal, von den β -Methylenprotonen verursacht, auf. Es handelt sich bei der Umlagerung also um eine echte Gleichgewichtsreaktion.

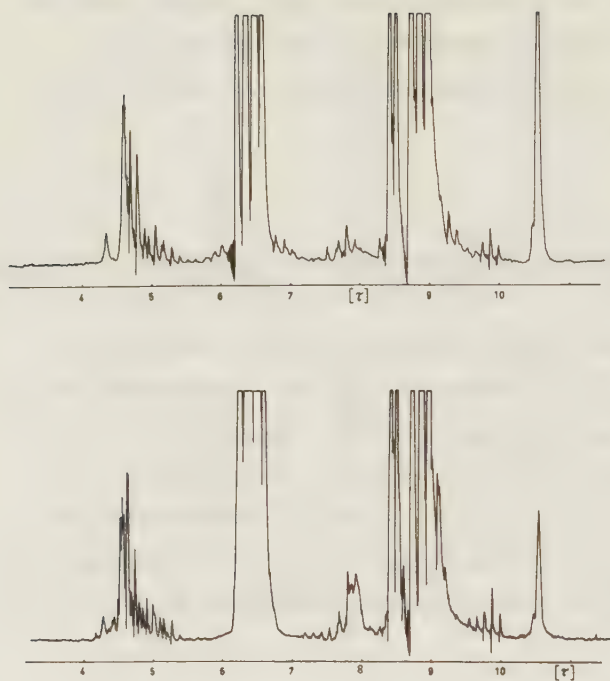


Abb. 2

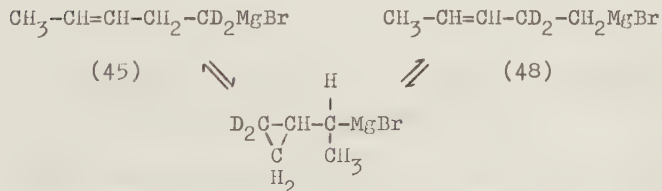
NMR-Spektrum der Gringardverbindung (48) vor und nach der Umlagerung in Diäthyläther

Die Zunahme der β -Methylenprotonen konnte mit Hilfe der Kernresonanz wegen der Nachbarschaft des intensitätsstarken Methylsignals nur ungenau verfolgt werden.

Die Schulter beim α -Methylen-Singulett in der Abb. 2 wurde durch eine 6 %ige Verunreinigung an 3-Pentenyl-magnesiumbromid -2-d₁ verursacht.

Diskussion:

Die Umlagerung konnte man über eine Cyclopropylcarbinyl-Zwischenstufe, die in die eine (45) oder in die andere (48) Ausgangsverbindung zerfällt, problemlos erklären. Diese Zwischenstufe wurde bereits von verschiedenen Autoren^{7) 11) 15) 17) 18) 20) 73)} diskutiert.

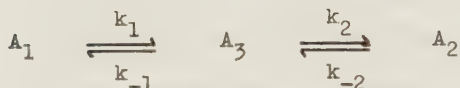


Aus der Tatsache, daß die Reaktion eine echte Gleichgewichtsreaktion war, ergab sich zwangsläufig die Frage, welche Faktoren die Einstellung des Gleichgewichtes beeinflussen. Bei allen Untersuchungen konnte aber nie die cyclische Zwischenverbindung direkt nachgewiesen werden.

3.3. Kinetische Untersuchungen.

3.3.1. Formalkinetik.

Das oben angegebene Gleichgewichtssystem läßt sich formal schreiben:



für die zeitliche Änderung der Konzentration von A_3 gilt dann:

$$\frac{d[A_3]}{dt} = [A_1] \cdot k_1 - [A_3] \cdot k_{-1} + [A_2] \cdot k_{-2} - [A_3] \cdot k_2$$

Wenn $k_{-1} \gg k_1$ und $k_2 \gg k_{-2}$: dann gelten nach kurzer Reaktionszeit Stationaritätsbedingungen, d. h.

$$\frac{d[A_3]}{dt} = 0$$

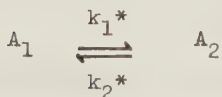
Für die zeitliche Änderung der Konzentration von A_2 gilt:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = [A_3] \cdot k_2 - [A_2] \cdot k_{-2}$$

Setzt man noch die Stationaritätsbedingungen ein,
so erhält man nach dem Umformen:

$$\frac{d [A_2]}{dt} = [A_1] \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} - [A_2] \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_{-2}}$$

Die Gleichung entspricht formal der für die Einstellung eines Gleichgewichtes, die nach erster Ordnung verläuft.



$$\frac{d [A_2]}{dt} = [A_1] \cdot k_1^* - [A_2] \cdot k_2^*$$

Durch Integration und Einsetzen der Anfangsbedingungen $t = 0$, $[A_2] = 0$ erhält man:

$$\ln \frac{[A_2]_{Gl} - [A_2]}{[A_2]_{Gl}} = (k_1^* + k_2^*) t ; [A_2]_{Gl} = \text{Gleichgewichtskonzentration}$$

Kennt man die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion, so kann man noch folgende Form verwenden⁷⁴⁾:

$$\ln \frac{K [A_1] - [A_2]}{K [A_1]_0 - [A_2]_0} = - (k_1^* + k_2^*) t$$

Diese zwei Funktionen geben in der graphischen Darstellung in halblogarithmischer Auftragung Geraden. Die Steigung der Geraden entspricht der Summe der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion. Sie wird im weiteren Verlauf mit k_{ex} bezeichnet. Auf diese Weise ließ sich leicht überprüfen, ob die Reaktion tatsächlich nach einem Mechanismus erster Ordnung ablief.

$$k_{\text{ex}} = k_1^* + k_2^*$$

3.3.2. Temperaturabhängigkeit der Umlagerung.

Die Einstellung des Gleichgewichtes (45) $\rightleftharpoons$ (48) wurde von beiden Seiten bei 100°C und 120°C verfolgt.

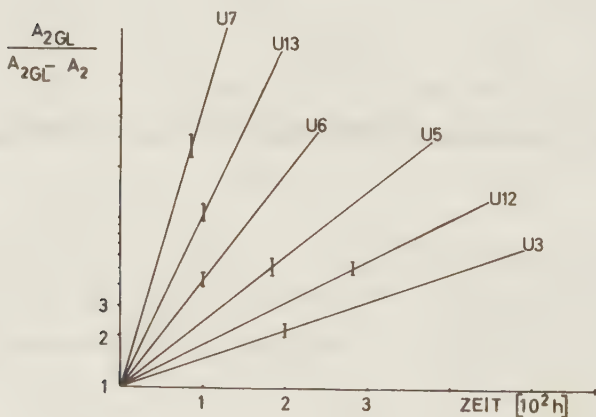


Abb. 3

Umlagerung von 3-Pentenylmagnesiumbromid - 1,1-d₂ (45) (U7, U5; U6, U3) und 3-Pentenylmagnesiumbromid - 2,2-d₂ (48) (U13, U12) bei 120°C und 100°C in Diäthyläther als Funktion der Zeit in halblogarithmischer Darstellung.

Um Vergleiche ziehen zu können, wurde darauf geachtet, jeweils zwei Proben gleicher Konzentration aus einem Ansatz zu erhalten. Die Proben U7, U6, U5 und U3 entstammen alle einem Ansatz. Eine Verringerung der ursprünglichen Konzentration wurde durch nachträgliche Zugabe des Lösungsmittels erreicht (U6, U3).

Aus den Steigungen der Geraden in Abb. 3 lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Es ergab sich ungefähr das Verhältnis (4:1) der Geschwindigkeitskonstanten bei 120 und 100°C.

Tab. 3

Konzentration [Mol/l]	2,0	1,75	1,4
$k_{\text{ex}} (120^{\circ}\text{C})$	4,26	4,1	3,95
$k_{\text{ex}} (100^{\circ}\text{C})$			

Die Abnahme des Verhältnisses $\frac{k_{\text{ex}} (120^{\circ}\text{C})}{k_{\text{ex}} (100^{\circ}\text{C})}$ mit der

Konzentration ist ein Zeichen für eine unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion bei den beiden angegebenen Temperaturen.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten können die Aktivierungsparameter nach der Gleichung:

$$\log k = \log A - E_a / (2,3 RT) \quad \text{errechnet werden.}$$

Die Genauigkeit der Bestimmung leidet jedoch unter dem kleinen Temperaturintervall von nur 20°C.

Tab. 4

Probe	E_A [kcal/Mol]	$\ln A$	$A [h^{-1}]$
U7, U5	20,8	23,17	$10^{10,1}$
U13, U12	21,2	23,23	$10^{10,1}$
U6, U3	20,0	21,34	$10^{9,25}$

Die Werte für E_A gelten nur, wenn der Faktor A und die Aktivierungsenergie E_A im Temperaturbereich von 100°C - 120°C konstant sind. Diese Annahme ist nicht ganz unproblematisch. Im untersuchten Konzentrationsbereich liegen die Grignardverbindungen assoziiert vor^{75) 76)}. Sind die Assoziationsgleichgewichte stark temperaturabhängig, so könnte sich der Arrhenius'sche Faktor A auch ändern.

3.3.3. Einfluß des Lösungsmittels auf die Umlagerung.

In Tetrahydrofuran verlief die Umlagerung bei 120°C und annähernd gleicher Konzentration (U22) sechsmal langsamer als in Diäthyläther (U13). Um den geschwindigkeitsverringenden Einfluß von Tetrahydrofuran genauer kennen zu lernen, wurden Gemische von THF und

Diäthyläther mit gleicher Grignardkonzentration (1,75 Mol/l; Mol-Verhältnis Äther : (48) $\approx$ 5,3:1) von (48) hergestellt und die Umlagerung bei 120°C verfolgt.

Tab. 5

Probe Nr.	<u>Mole Äther</u> Mole THF	k_{ex} [10 ⁻² h ⁻¹]	[48] / [45]	Äther α -H	THF α -H
U13	1 : 0	2,4	1,08	11 Hz	
U16	7,9: 2,1	1,9	1,04	6,8 Hz	27 Hz
U17	6,3: 3,7	1,8	1,04	6,8 Hz	26 Hz
U18	1 : 1	0,8	1,1	5,6 Hz	20 Hz
U19	3,1: 6,9	0,5	1,13	3 Hz	12 Hz
U20	2,5: 7,5	0,5	1,17	3 Hz	12 Hz
U21	2 : 8	0,5	1,21	3 Hz	11 Hz
U22	0 : 1	0,4	1,21		ca.11 Hz

In der letzten Spalte der Tabelle 5 sind die chemischen Verschiebungen der α -Methylenprotonen der Lösungsmittel zu niedrigerem Feld in Hz angegeben. Dabei wurde auf die α -Methylenprotonen eines THF-Äthergemisches ohne metallorganische Verbindung bezogen.

Bei Zugabe von geringen Mengen HMPT verlief die Reaktion wesentlich schneller.

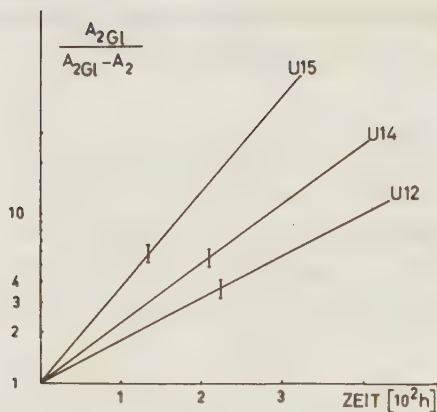


Abb. 4

Umlagerung von (48) in Diäthyläther bei 100°C mit HMPT-Zusatz als Funktion der Zeit in halblogarithmischer Auftragung.

Bei einer Konzentration von 1,75 Mol/l erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit linear zum Mol-Verhältnis HMPT : (48)

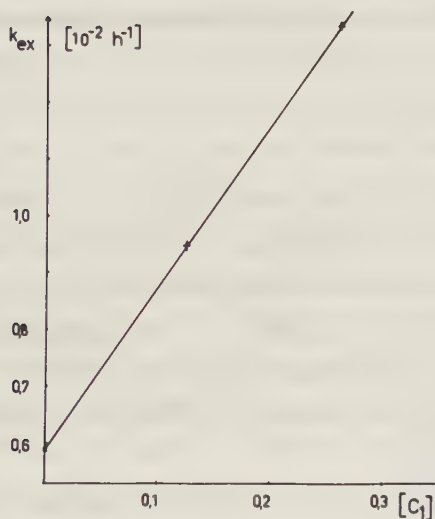


Abb. 5

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} in Diäthyläther bei 100°C vom Mol-Verhältnis (C_1) HMPT : Grignard.

Erhöhte man die Zugabe an HMPT, so bildete sich bei einem Volumenverhältnis HMPT : Grignard-Lösung von 1 : 10 eine zweite Phase; dadurch wurden weitere Untersuchungen unmöglich. In THF bei 120°C (U23) bewirkte HMPT ebenfalls eine geringe Beschleunigung der Umlagerung, gleichzeitig zersetzte sich aber auch (48), es wurde daher kein konstanter Gleichgewichtswert erreicht.

Diskussion:

Auf die Lage des Gleichgewichtes $(45) \rightleftharpoons (48)$ hatte nur der Zusatz von THF einen Einfluß, aber auch erst wenn es in merklichem Überschuß vorhanden war (U20, U21, U22). Aus den Frequenzverschiebungen der α -Methylenprotonen der Lösungsmittel wurde klar ersichtlich, daß THF die Grignardverbindung viel besser solvatisiert als Diäthyläther (vgl. Tab. 5).

Im reinen Lösungsmittel trat jeweils bei gleicher Konzentration von (48) eine Frequenzverschiebung von 11 Hz auf. Konnten die THF-Molekel bei der Solvatation von (48) aber in Wettstreit mit Diäthyläther-Molekeln treten, so waren die ersteren wegen ihrer höheren Solvatationskraft stark bevorzugt. Die Lösung verhielt sich aber noch wie ein ideales Gemisch. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung nahm linear mit dem THF-Zusatz ab (U16, U17). Die starke Frequenzverschiebung von 27 Hz änderte sich

erst, wenn die Zahl der THF-Moleküle ausreichte, alle Grignardmoleküle zu solvatisieren. Gleichzeitig fiel die Geschwindigkeitskonstante für die Umlagerung abrupt ab, und die Gleichgewichtskonstante stieg an (vgl. Tab. 5). Die Lösung war bezüglich der Umlagerung kein ideales Gemisch mehr, sondern eine fast reine THF-Lösung.

Bei Untersuchungen des Schlenkgleichgewichtes $2 \text{RMgX} \rightleftharpoons \text{MgX}_2 + \text{R}_2\text{Mg}$ wurde für eine Verschiebung des Gleichgewichtes die Bedingung aufgestellt, daß mehr als zwei Moleküle THF pro Molekül Magnesiumbromid notwendig sind. Eine erhebliche Verschiebung wird aber erst bei einem Verhältnis 4 : 1 eintreten⁷⁷⁾. Abweichungen vom idealen Verhalten in Lösungen sind im allgemeinen auf drei Arten von Wechselwirkungen zurückzuführen: Solvens- Solvens, Solvens - Gelöstes und Gelöstes - Gelöstes⁷⁸⁾.

Bei den Grignardlösungen spielen die beiden letzten, Solvation und Assoziation, eine wichtige Rolle. Durch unterschiedliche Solvation lassen sich auch der Anstieg der Gleichgewichtskonstante in THF, die anderen Effekte aber nur ungenügend erklären. Wird das Lösungsmittelmolekül am Magnesium stärker koordiniert, so erhöht sich die partielle negative Ladung am α -Kohlenstoffatom und die α -deuterierte Verbindung (45) wird dadurch destabilisiert¹⁸⁾. Für die Solvatationskraft gilt folgende Reihenfolge:

Diäthyläther < Tetrahydrofuran << HMPT⁷⁹⁾.

Ist die Solvatationskraft des Lösungsmittels das entscheidende Kriterium für den Einfluß auf die Umlagerung, so sollte sie HMPT verlangsamen. Das Gegenteil war aber der Fall.

Eine wichtige Rolle scheint die Assoziation der Grignardverbindung zu spielen. Sie läßt sich auch durch die Solvation beeinflussen.

Bei Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-2} Mol/l liegen magnesiumorganische Verbindungen in Diäthyläther und Tetrahydrofuran monomer vor⁸⁰⁾.

Die Äquivalentleitfähigkeit nimmt in diesem Konzentrationsbereich mit der Konzentration ab⁸¹⁾, sie steigt aber wieder an, vor allem in ätherischen Lösungen, wenn man in den Konzentrationsbereich von 0,5 Mol/l gelangt⁸²⁾. Diese Erscheinung kann mit der Bildung der dimeren Form⁸³⁾⁸⁴⁾ und anschließende Tripel-Ionenbildung erklärt werden⁷⁵⁾ ⁷⁶⁾. Leitfähigkeitsmessungen und Elektrolyseversuche bestätigten diese Annahme. Die transportierte Substanzmenge ist größer als die Ladungsmenge⁸⁵⁾ ⁸⁶⁾.

Eine weitgehende Assoziation, hauptsächlich über Halogenbrücken, aber auch über Alkylbrücken, ist nicht völlig auszuschließen⁸⁷⁾ ⁸⁸⁾. Sie wird von den organischen Resten der Grignardverbindung nicht stark beeinflusst, steigt aber mit der Elektronegativität des Halogens am Magnesium⁸⁷⁾. Die Assoziation der Grignardverbindungen verändert auch die Dielektrizitätskonstante der Lösun-

gen. Eine einmolare ätherische Lösung von Diäthylmagnesiumchlorid hat eine 16 -mal größere D.K. als das reine Lösungsmittel⁸⁹⁾.

Man darf also aus der D.K. des reinen Lösungsmittels keine Schlüsse auf die Umlagerung ziehen, entscheidend ist vielmehr die D.K. der Lösung.

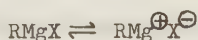
In Tetrahydrofuran liegen die Grignardverbindungen wegen der größeren Solvatationskraft von THF⁷⁹⁾ weitgehend monomer vor^{83) 87)} und die speziellen Assoziations- einflüsse sollten gering sein.

Den Sprung der Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} bei den THF-Äthergemischen (vgl. Tab. 5), kann man mit der Aufhebung der Assoziation der Verbindung (48) begründen. Dies war aber erst möglich, wenn die Zahl der THF-Molekel ausreichte, sämtliche Grignardmoleküle zu solvatisieren.

Bei den Versuchen mit HMPT in Äther konnten aber aus Löslichkeitsgründen nicht so hohe Konzentrationen an neuem Solvens erreicht werden. Man arbeitete in einem Bereich mit erheblichem HMPT-Überschuß.

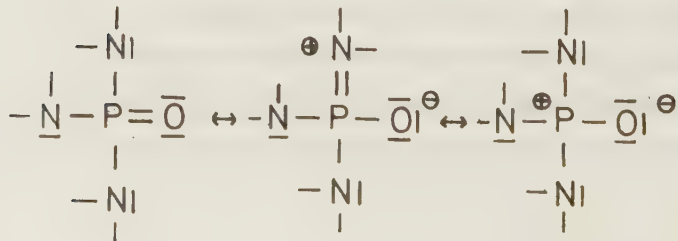
In ätherischen Lösungen von Grignardverbindungen (Konz. 10^{-2} - 10^{-1} Mol/l) tritt bei Zugabe von wenig HMPT nur zum Teil Solvensaustausch ein⁹⁰⁾ - in diesem Bereich wurde die Umlagerung verfolgt. Nur bei mesomeriestabilisierten Grignardverbindungen kann mit HMPT-Überschuß Ionisation erfolgen⁹⁰⁾. Aus Leitfähigkeitsmessungen wird

für Alkylgrignardverbindungen in HMPT folgende Ionisation diskutiert⁹¹⁾:



Ein geringer Zusatz von HMPT dürfte die partielle negative Ladung am α -C-Atom der magnesiumorganischen Verbindung erhöhen. Die Gleichgewichtskonstante ändert sich aber noch nicht, da im untersuchten Bereich nur jedes vierte Molekül von einem HMPT-Molekel solvatisiert sein konnte.

Die bisher erörterten Gesichtspunkte lassen erwarten, daß geringer HMPT-Zusatz ebenso die Geschwindigkeit der Umlagerung verlangsamt wie THF. Bei diesen Betrachtungen wurden aber immer nur die Eigenschaften des Solvens als Lewisbase berücksichtigt, bei Diäthyläther und THF ist dies auch verständlich. Bei HMPT, das sowohl als Lewisbase als auch als Lewisäure wirken kann, liegen jedoch andere Verhältnisse vor⁷⁹⁾. Die folgenden mesomeren Formeln für HMPT verdeutlichen die Möglichkeit für beide Eigenschaften:



Die teilweise Zersetzung der Grignardverbindungen in HMPT können auf einem nucleophilen Angriff der Grignardverbindung am Phosphor beruhen. Lagert sich ein HMPT-Molekel an das Magnesium einer Grignardverbindung an, so entsteht immer ein neues stark positiviertes Koordinationszentrum. Diese Koordinationsstelle könnte auch auf eine Doppelbindung aktivierend wirken. Ihre Zahl wächst linear mit der Zugabe von HMPT. Noch wichtiger werden Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen der Doppelbindung und unbesetzten d-Orbitalen des Phosphors sein.

3.3.4. Konzentrationsabhängigkeit der Umlagerung.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten ($k_{\text{ex}}^{120} / k_{\text{ex}}^{100}$, vgl. Tab. 3)

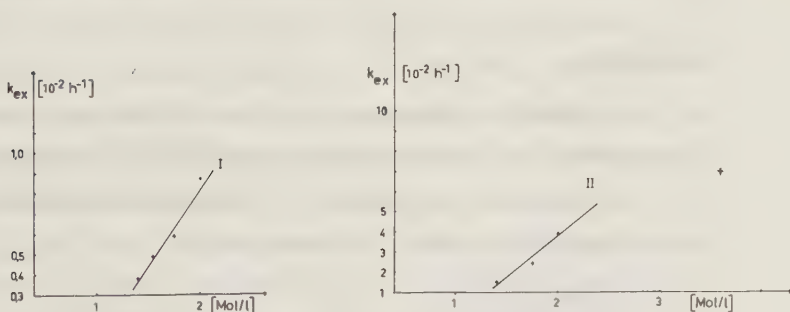


Abb. 6

Konzentrationsabhängigkeit von k_{ex} in Diäthyläther bei 120°C (II) und bei 100°C im Bereich von 1,4 Mol/l bis 3,6 Mol/l.

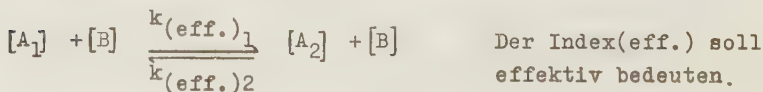
und Konzentrationseinflüsse bei ähnlichen Untersuchungen^{18) 20)} warfen die Frage auf, ob dies auch beim Gleichgewicht (45) $\rightleftharpoons$ (48) der Fall war.

Die Umlagerung wurde nur in dem angegebenen Konzentrationsbereich untersucht, weil sich (45) bei einer Konzentration von 0,8 Mol/l nach über tausend Stunden noch nicht mit (48) im Gleichgewicht befand. Die im Konzentrationsbereich Δc von 1,4 - 2,0 Mol/l festgestellte lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} von der Konzentration c liefert aus den Steigerungen der Geraden in Abb. 6 die konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstante $k_c = \frac{\Delta k_{ex}}{\Delta c}$. Sie hat die Werte:

$$k_c(120^\circ\text{C}) = 4,2 \cdot 10^{-2} [\text{h}^{-1}\text{Mol}^{-1}\text{l}]; k_c(100^\circ\text{C}) = \\ = 0,76 \cdot 10^{-2} [\text{h}^{-1}\text{Mol}^{-1}\text{l}]$$

Diskussion:

Die Konzentrationsabhängigkeit spricht für einen bimolekularen Mechanismus der Umlagerung^{18) 92)}. Das für den obigen Konzentrationsbereich beobachtete Reaktionsgesetz entspricht formal folgendem Prozeß:



$$k_{(eff.)1} + k_{(eff.)2} = k_{(eff.)}$$

dabei gilt:

$$[A_1] + [A_2] \sim [B] \quad \text{oder} \quad [B] = b ([A_1] + [A_2])$$

Diese Annahme ist nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich möglich. Der Wert für (U24) (Konz. 3,6 Mol/l), der in Abb. 6 weit von der Geraden entfernt liegt, gilt als eine Bestätigung der Einschränkung. Bei hohen Konzentrationen an Grignardverbindung wird die Konzentrationsabhängigkeit von k_{ex} geringer. Wahrscheinlich ändert sich bei extrem konzentrierten Lösungen die Assoziation nur noch unwesentlich.

Ist B ein Stoßpartner, der die Doppelbindung im Homallylsystem aktivieren kann, so ist es sinnvoll, ihm die Eigenschaften einer Lewissäure zuzuschreiben. Nur eine Lewissäure kann durch Koordination an die Doppelbindung und Wechselwirkung mit den π -Orbitalen einen anionischen Angriff erleichtern. Kommt jedes solvatisierte Grignardmolekül mit seinem teilweise positiven Magnesium als aktivierendes Teilchen in Frage, wäre der Proportionalitätsfaktor b für B eins. In assoziierten Grignardlösungen werden mit Hilfe des Wittig'schen at-Komplex-Begriffes^{93) 94)} die teilweise ionisierten Formen $RMg^+ RMgX_2^-$ diskutiert¹⁷⁾. Die in 3.3.3. erwähnten Leitfähigkeitsmessungen stützten diese Annahme. Im negativ geladenen Teil des Komplexes dürfte dann der anionisch beweglichste Alkylrest anzutreffen sein, da

er von vornherein mit einer relativ hohen partiellen negativen Ladung versehen ist. Der kationische Teil des Komplexes kann an die Doppelbindung koordiniert werden unter Bildung einer Art π -Komplex und so gut zu deren Aktivierung beitragen.

Sind nur besonders starke Lewissäuren, wie der kationische Teil $\text{RMg}^{\oplus}$ des at-Komplexes oder desolvatisierte Grignardmoleküle zur genügenden Aktivierung der Doppelbindung befähigt, so ist die Proportionalitätskonstante $b < 1$. Das hat zur Folge, daß die wirkliche Geschwindigkeitskonstante

$$k_{(\text{eff.})} \geq k_c, \text{ denn } k_c = b (k_{(\text{eff.})1} + k_{(\text{eff.})2}) = bk_{(\text{eff.})}.$$

Für die Lage der Schnittpunkte der Geraden mit den Koordinatenachsen in Abb. 6 ist ebenfalls b verantwortlich. Die lineare Zunahme von k_{ex} mit C_1 (Molverhältnis HMPT : Grignard) bei geringen Zugaben von HMPT läßt sich gut mit einem bimolekularen Mechanismus in Einklang bringen. Ergibt jedes von HMPT teilweise solvatisierte Grignardmolekül ein zusätzlich aktivierendes Teilchen, so gilt für die Konzentration von B:

$$\text{ohne HMPT } [B] = b ([A_1] + [A_2])$$

$$\text{mit HMPT } [B] = b ([A_1] + [A_2]) + C_1 ([A_1] + [A_2])$$

Die Annahme ist nicht unberechtigt, Untersuchungen des

Schlenkgleichgewichtes in THF ergaben erst merkliche Veränderungen bei einem Molverhältnis HMPT : Grignard = 1 : 1⁹⁵). Die geringen Zusätze von HMPT werden auch in Äther das Schlenkgleichgewicht unverändert lassen.

Die Assoziation der Grignardverbindung kann man als Konkurrenzreaktion des Halogenrestes der metallorganischen Verbindung mit einem Solvensmolekül um eine Koordinationsstelle am Magnesium eines anderen Grignardmoleküls verstehen. Aus statistischen Gründen sollte aber die Assoziation unmerklich beeinflusst werden, wenn nur jedes vierte Grignardmolekül von einem HMPT-Molekül solvatisiert wird. Die Untersuchungen bei den THF-Äthergemischen führten zum gleichen Schluß (vgl. 3.3.3.). Der Vergleich ist aber wegen der hohen Solvationskraft von HMPT nur bedingt möglich. Das Entstehen von teilweise desolvatisierten Grignardmolekeln wird durch HMPT nicht erschwert. Man kann sich sogar vorstellen, daß ein von HMPT und Äther zugleich solvatisiertes Grignardmolekel, wegen der starken Donoreigenschaften von HMPT das ätherische Solvens leichter abgibt als ein ausschließlich von Äther solvatisiertes.

Die Bildung des σ -Komplexes dürfte auch nicht zurückgedrängt werden. Denn einer etwas geringeren Neigung der Grignardverbindung, ein zweites Halogen zu koordinieren, steht die Stabilisierung der kationischen Stufe $RMg^{\oplus}$ durch HMPT gegenüber. Dieser Effekt wird aber wiederum

wegen der geringen HMPT-Konzentration nur eine untergeordnete Rolle spielen. Alle Grignardmolekeln, (auch $\text{RMg}^{\oplus}$ - Kationen), die von HMPT solvatisiert sind, werden aber schwächere Lewisäuren sein als sie ursprünglich waren, wenn man das Magnesium als Koordinationszentrum annimmt. Ob diese geschwächten Lewisäuren zur Aktivierung einer Doppelbindung ausreichen, kann nicht eindeutig entschieden werden. Der entscheidende Faktor bei den von HMPT solvatisierten Teilchen sind die freien d-Orbitale des Phosphors, die mit den π -Orbitalen der Homoallyl-Grignardverbindung in Wechselwirkung treten können und so den carbanionischen Angriff an der Doppelbindung wesentlich erleichtern dürften.

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{ex}} = [\text{B}] (k_{(\text{eff})1} + k_{(\text{eff})2})$ setzt sich dann in Lösungen mit HMPT-Zusatz aus folgenden Gliedern zusammen:

$$k_{\text{ex}} = (C_1 + b) ([A_1] + [A_2]) (k_{(\text{eff})1} + k_{(\text{eff})2})$$

Als eine Bestätigung können die Ergebnisse von (U2) und (U1) aufgefaßt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante für (U2) $k_{\text{ex}} = 1,0 \cdot 10^{-2} [\text{h}^{-1}]$ hat sich gegenüber der von (U1) $k_{\text{ex}} = 0,5 \cdot 10^{-2} [\text{h}^{-1}]$ verdoppelt. Die Proben (U1) und (U2) haben gleiche Konzentration (1,5 Mol/l) und sind aus einem Ansatz gewonnen. (U1) blieb aber ohne HMPT-Zusatz. In (U2) lag ein Mol-

verhältnis HMPT : Grignard=0,22 vor. Aus Abb. 5 erhält man graphisch für das gleiche Molverhältnis C_1 Verdoppelung von k_{ex} (mit HMPT): k_{ex} (ohne HMPT) auch bei einer Konzentration von 1,75 Mol/l.

Ein konzentrationsunabhängiger Mechanismus bei geringen HMPT-Zusätzen muß daher nicht in Betracht gezogen werden; denn die Geschwindigkeitskonstanten für die HMPT-Veruche sollten dann alle etwa gleich sein.

Tab. 6 Isomerisierungsversuche

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	Konzentration [Mol/l]	Temperatur °C	Geschwindigkeits- konstante [h ⁻¹]	Gleichgewichtskonstante $\frac{[cis]}{[trans]}$
U31	45	Et ₂ O	1,4	100	1,28 · 10 ⁻²	0,29 ± 0,015
U41	45	Et ₂ O	1,55	100	1,74 · 10 ⁻²	0,29 ± 0,015
U51	45	Et ₂ O	2,0	100	2,86 · 10 ⁻²	0,29 ± 0,015
U25	49	Et ₂ O		120		0,33 ± 0,015
U33	47	Et ₂ O	1,4	100	1,57 · 10 ⁻²	0,28 ± 0,015
U34	47	Et ₂ O	0,9	100	0,55 · 10 ⁻²	0,28 ± 0,015
U35	46	Et ₂ O	1,25	100	1,20 · 10 ⁻²	0,28 ± 0,015
U36	47	Et ₂ O	2,1	100	3,46 · 10 ⁻²	0,28 ± 0,015
U37	47	Et ₂ O	2,1	120		0,32 ± 0,015
U38	47	Et ₂ O	0,9	80	nach 4 Monaten eingestellt	Gleichgewicht noch nicht eingestellt

3.4. Isomerisierung von trans-3-Pentenylmagnesiumbromid -
-1,1 - d₂ (45).

3.4.1. Isomerisierung von trans-3-Pentenylmagnesiumbromid (46)
und cis, trans-3-Pentenylmagnesiumbromid (47).

Um festzustellen, ob die im Gleichgewicht (45) $\rightleftharpoons$ (48) angenommene Cyclopropylmethanidzwischenstufe eine echte Zwischenverbindung ist, oder nur ein Übergangszustand, wurde zusätzlich die Kinetik der cis-trans-Isomerisierung untersucht. Durch gaschromatographische Bestimmung der Carboxylierungsprodukte als Methylester wurde die Veränderung des cis- trans- Verhältnisses gemessen.

Für die Untersuchungen, ob die Grignardverbindung (45) in einer Gleichgewichtsreaktion isomerisiert, wurden die undeuterten Verbindungen (46) [cis : trans = 2 : 98] und (47) [cis : trans = 60 : 40] in Diäthyläther auf 100°C erhitzt. Dabei veränderte sich das cis - trans- Verhältnis von (46) und (47). Von beiden Verbindungen ausgehend wurde ein identisches cis- trans- Gemisch (22 : 78) erhalten. Um sicherzustellen, daß die beobachtete Isomerisierung nur bei der Grignardverbindung abläuft, wurde trans- 3- Pentenol 600 Stunden bei 100°C erhitzt, dabei stellte man keine Isomerisierung fest.

Die Isomerisierung verlief in einer Reaktion erster Ordnung.

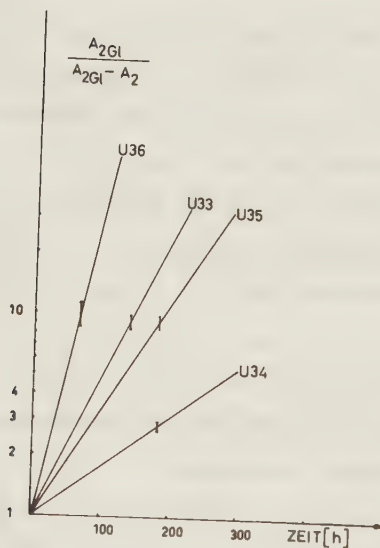


Abb. 7

Isomerisierung von trans-3-Pentenylmagnesiumbromid (U35) und cis, trans-3-Pentenylmagnesiumbromid (U34, U33, U36) in Diäthyläther bei 100°C als Funktion der Zeit in halblogarithmischer Auftragung.

3.4.2. Kinetische Untersuchungen der Isomerisierung von trans-3-Pentenylmagnesiumbromid - 1,1- d₂ (45).

Um genaue Vergleiche zwischen Isomerisierung von (45) und Äquilibrierung von (45) ziehen zu können, wurde die Kinetik bei unterschiedlichen Konzentrationen (aus einem Ansatz gewonnen) in Diäthyläther verfolgt. Die Ausgangsverbindung (45) hatte ein cis - trans - Verhältnis von 5 : 95.

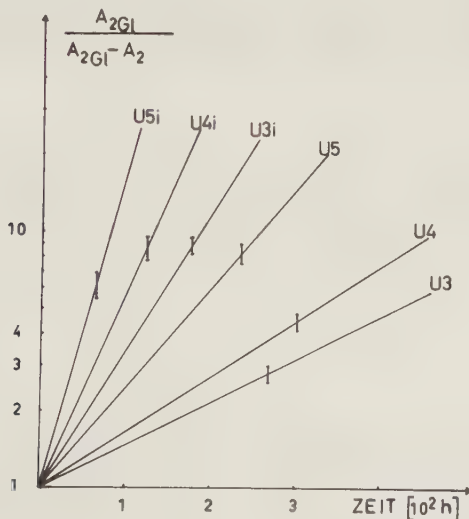


Abb. 8

Umlagerung (U5, U4, U3) und Isomerisierung (U5i, U4i, U3i) von trans - 3-Pentenylmagnesiumbromid - 1,1 - d₂ in Diäthyläther bei 100°C als Funktion der Zeit in halblogarithmischer Auftragung.

Die Geschwindigkeitskonstanten von Isomerisierung und Äquilibrierung verhielten sich etwa wie 1 : 3.

Tab. 7

Probe	Konzentration [Mol/l]	Isomerisierung k_{ex} [h^{-1}]	Isotopenwanderung k_{ex} [h^{-1}]	Verhältnis
U5	2,0	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$0,87 \cdot 10^{-2}$	3,28
U4	1,55	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$0,48 \cdot 10^{-2}$	3,49
U3	1,4	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$0,37 \cdot 10^{-2}$	3,40

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} waren ebenso wie die der Homoallylumlagerung (vgl. 3.3.4.) von der Konzentration abhängig.

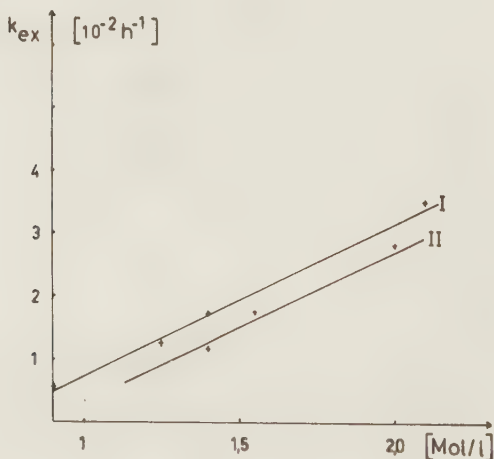


Abb. 9

Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} der cis- trans-Isomerisierung von 3-Pentenylmagnesiumbromid (46), (47) I und 3-Pentenylmagnesiumbromid -1,1-d₂ (45) II in Diäthyläther bei 100°C.

Aus den Steigungen der Geraden in Abb. 9 erhält man als konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstante für die Isomerisierung nach $\frac{\Delta k_{\text{exI}}}{\Delta c} \pm k_{\text{cI}}$ (vgl. 3.3.4.)

$$k_{\text{cI}}(100^\circ\text{C}) = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ l}$$

Vergleicht man von einigen Proben das Verhältnis von $k_{\text{ex}} : k_{\text{c}}$ von Isomerisierung und Äquilibrierung, so kann man im Rahmen der Meßgenauigkeit sagen: Für beide Reaktionen ist die Konzentrationsabhängigkeit gleich.

Tab. 8

Probe	Isomerisierung $k_{\text{exI}} / k_{\text{cI}}(100^\circ\text{C})$ [Mol/l]	Äquilibrierung $k_{\text{ex}} / k_{\text{c}}(100^\circ\text{C})$ [Mol/l]
U5	1,2	1,15
U4	0,73	0,64
U3	0,54	0,5

Diskussion:

Die gleiche Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung und der Äquilibrierung und ihre etwa gleiche Größenordnung führten zu dem Schluß, daß beide Reaktionen über dieselbe Zwischenstufe ablaufen. Die Tatsache, daß die Einfachbindung zwischen dem carbanionischen Zentrum und dem Cyclopropanring in dieser Zwischenstufe genügend Zeit zur freien

Rotation besitzt, spricht für eine echte Zwischenverbindung, da dies für einen Übergangszustand nicht erwartet werden kann. Die Lage des Gleichgewichtes ($K = 0,280$ ^[cis]_[trans]) ist aus der Stereochemie der Zwischenverbindungen zu erklären. Erfolgt die Ringöffnung der Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung (52) anionisch, so wird die zur Kohlenstoff-Metall-Bindung transständige Bindung gelöst werden.

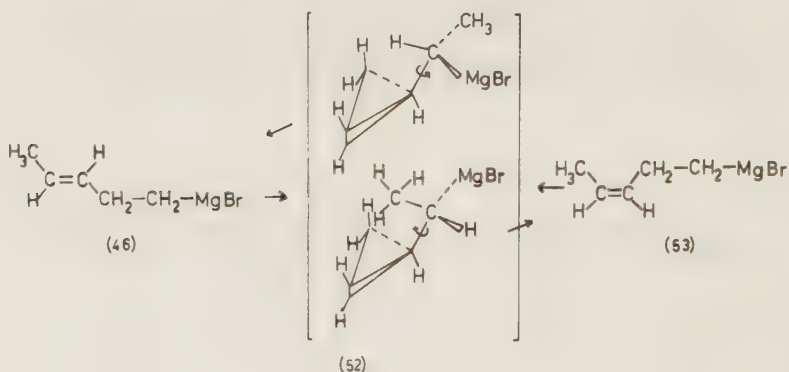


Abb. 10

Aus Betrachtungen an einem Modell des Moleküls ist die günstigste Konformation die, in der der Wasserstoff am α -C-Atom "cis" zum Cyclopropanring steht. Aus dieser Konformation heraus kann sich der Cyclopropanring zum trans-3-Pentenylmagnesiumbromid (46) öffnen. Zum cis-3-Pentenylmagnesiumbromid (53) ist eine Ringöffnung nur aus einer ungünstigen Konformation mit starker Wechselwirkung möglich.

Bei höherer Temperatur steigt die Wahrscheinlichkeit für die energetisch ungünstige Konformation. Die Gleichgewichtskonstante $k_{(120^{\circ}\text{C})} = 0,32$ wird größer.

Aus der Formalkinetik 3.3.1. ist zu entnehmen

$$k_1^* = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad k_2^* = \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_2} \quad \text{aus}$$

$$K = \frac{k_1^*}{k_2^*} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}$$

ergibt sich dann für $k_{-2} \approx k_1$ $K \approx \frac{k_2}{k_{-1}}$

d. h. die Lage des Gleichgewichtes ist fast ausschließlich von der unterschiedlichen Stabilität der Konformeren abhängig.

Bei einer radikalischen Zwischenstufe am Cyclopropylcarbinylsystem liegt im Gegensatz zur sp^3 -Hybridisierung bei der Grignardverbindung am α -C-Atom sp^2 -Hybridisierung vor. Die Stereochemie des Radikals ist somit der des Cyclopropylcarbinylkations ähnlich¹²⁾ 96).

Das einfach besetzte p-Orbital liegt mit dem Cyclopropanring in einer Ebene. Zwei Konformere (52a), (52b) erfüllen diese Bedingung¹²⁾, die mit der Methylgruppe "trans" zum Dreiring (52b) dürfte die günstigere sein.



(52a)



(52b)

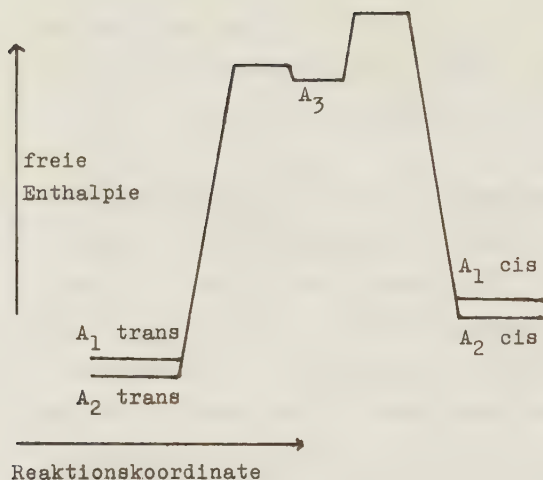
Bei Untersuchungen am Cyclopropyldimethylcarbonium-ion bei -65°C wurde festgestellt, daß die freie Drehbarkeit um die C - C - Bindung zum Cyclopropanring aufgehoben ist⁹⁷⁾. Die beiden Konformeren sind in diesem Fall identisch. Die zum Ring "cis" und "trans"- ständigen Methylgruppen haben durch diamagnetische Anisotropie im NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen^{97) 98) 99)}.

Bei diesem dimethylsubstituierten Ion sind bei der Rotation die sterischen Hinderungen doppelt so groß wie beim monosubstituierten Radikal. Zusätzlich wird bei der Rotation die Überlappung des unbesetzten p-Orbitals mit den "Bananenbindungen" des Dreiringes aufgehoben. Sie sollte aber beim Radikal ebenfalls viel geringer sein.

Ein dem monosubstituierten Radikal eher vergleichbares Modell ist das protonierte Methylcyclopropylketon. Bei dieser Modells substanz für Carboniumionen¹⁰⁰⁾ ist auch bei -60°C keine Behinderung der Rotation festgestellt worden.

Diese Gründe lassen nicht erwarten, daß bei 100°C die beiden Konformeren des Cyclopropylmethanidradikals stark unterschiedliche Population besitzen. Bei ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit der beiden Konformeren müßte die Gleichgewichtskonstante von cis : trans bei 1 liegen. Untersuchungen bei der Decarboxylierung von cis- 4- Pentenal- 5 - d_1 führten zu diesem Ergebnis¹²⁾. Allerdings sind bei diesem Versuch die sterischen Unterschiede der beiden Konformeren noch geringer.

Die Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten ($1 : 3$) k_{ex} für die Isotopenwanderung und k_{ex} für die Isomerisierung werden klarer, wenn man die Versuche genauer betrachtet. Man hatte zwar bei beiden Versuchen die gleiche Ausgangsverbindung, aber während der cis-trans-Isomerisierung traten für die Äquilibrierung zwangsläufig geänderte Anfangsbedingungen ein. Aus dem Energieniveauschema der Umlagerung wird das offensichtlich:

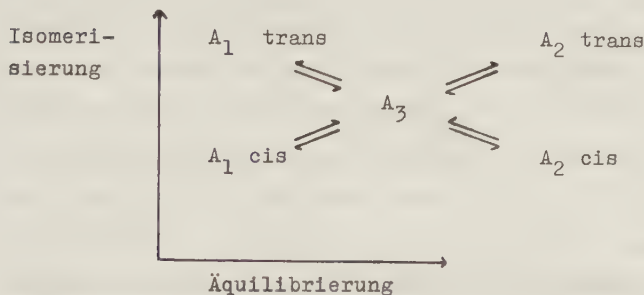


- $A_1 \text{ trans}$ = trans-3-Pentenylmagnesiumbromid -1,1-d₂
 $A_1 \text{ cis}$ = cis-3-Pentenylmagnesiumbromid-1,1-d₂
 $A_2 \text{ trans}$ = trans-3-Pentenylmagnesiumbromid-2,2-d₂
 A_3 = Cyclopropylmethylmagnesiumbromid
 $A_2 \text{ cis}$ = cis-3-Pentenylmagnesiumbromid-2,2-d₂

An Hand des Energieniveauschemas wird auch die relativ geringe Aussagekraft der Aktivierungsparameter für die Äquilibrierung (vgl. 3.3.2. Tab. 4) klar, die aus den kinetischen Daten gewonnen wurden. Die Parameter gelten für die Gesamtreaktion und nicht für die einzelnen Teilschritte.

Die Bezeichnungen der Verbindungen entsprechen denen

im Kap. 3.3.1. Dem Energieniveauschema entspricht ein gekoppeltes Gleichgewichtssystem:



Bei den Untersuchungen wurde die Einstellung des Gleichgewichtes in verschiedene Richtungen verfolgt. Die beiden Experimenten entnommenen Geschwindigkeitskonstanten setzen sich somit aus unterschiedlichen Teilgeschwindigkeiten zusammen.

Vereinfachend kann man davon ausgehen, daß die Isotopenwanderung überwiegend von der trans-Verbindung ausgeht und wieder zu ihr führt. Die Annahme berechtigt zur Forderung:

$$k_1^* \text{ (Isomerisierung)} \lesssim k_{ex} \text{ (Äquilibrierung)}$$

k_1^* (Isomerisierung) konnte über die Gleichgewichtskonstante K_I berechnet werden (vgl. 3.3.1.) nach:

$$K_I = \frac{k_1^*}{k_2^*} \quad \text{und} \quad k_{exI} = k_1^* + k_2^* \quad \text{d.h.} \quad k_1^* = \frac{k_{exI} K_I}{K_I + 1}$$

Tab. 9

Probe	k_{ex} (Isomerisierung) $\cdot 10^{-3} [\text{h}^{-1}]$	k_{ex} (Äquilibrierung) $\cdot 10^{-3} [\text{h}^{-1}]$	k_1^* (Isomerisierung) $\cdot 10^{-3} [\text{h}^{-1}]$
U5	28,6	8,7	6,4
U4	17,4	4,8	3,9
U3	12,8	3,7	2,9

4. Das Gleichgewicht 3-Pentenylmagnesiumchlorid - 2,2- d_2 - (49) und 3-Pentenylmagnesiumchlorid - 1,1- d_2 - (49a).

Die Einstellung des Gleichgewichtes $(49) \rightleftharpoons (49a)$ (U25) verlief in Diäthyläther bei 120°C nach einer Reaktion erster Ordnung ($k = 6,93 \cdot 10^{-2} [\text{h}^{-1}]$). Die Gleichgewichtskonstante für die Äquilibrierung $K_{\text{Ä}}(120^\circ\text{C}) = 1$ sprach für einen vernachlässigbaren Isotopeneffekt¹⁸⁾. Die Lösung von (49) in Diäthyläther war extrem konzentriert. Zur Solvataion eines Grignardmoleküls standen nur 2,1 Moleküle Diäthyläther zur Verfügung. Bei der Umlagerung trat auch cis- trans- Isomerisierung ein. Es stellte sich ein Gleichgewichtswert K_{I} von 0,33 ein.

Diskussion:

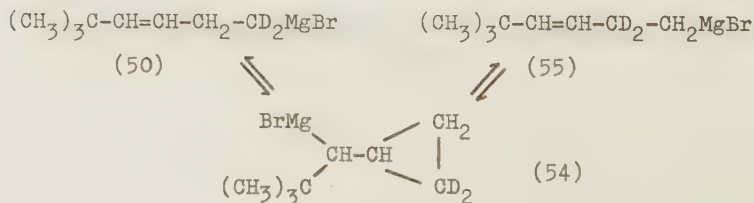
Die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{Ä}}(120^\circ\text{C})$ der Umlagerung

stimmt mit der von (45) $\rightleftharpoons$ (48) in stark konzentrierter Lösung (3,6 Mol/l) bei 120°C im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Das gleiche gilt für die Konstante $K_I = 0,33$ der cis- trans- Isomerisierung. Diese beiden Ergebnisse verleiten zu dem Schluß, daß in hochkonzentrierten Grignardlösungen das Halogen auf die Stabilität der Cyclopropylmethanidzwischenverbindung nur unwesentlichen Einfluß hat. Die Gleichgewichtskonstante $K_{\bar{A}} = 1$ verdeutlicht, daß der sekundäre Isotopeneffekt¹⁸⁾ belanglos geworden ist. Die Kohlenstoff-Magnesium-Bindung wird weitgehend kovalenten Charakter haben. Der induktive Einfluß des stark elektronegativen Chlors setzt sich über das Magnesium fort und hat - im Vergleich zur Bromverbindung - einen geringeren anionischen Charakter der Magnesium-Kohlenstoffbindung zur Folge. Hängt die Umlagerungsgeschwindigkeit nur vom anionischen Charakter der Grignardverbindung ab, also von der Elektronendichte am α -C-Atom oder der Nucleophilie des carbanionischen Zentrums, so wäre für (49) eine deutlich geringere Umlagerungsgeschwindigkeit als für (48) zu erwarten. Verläuft die Reaktion jedoch bimolekular und sind Lewisäuren notwendig, mit denen die π -Elektronen in Wechselwirkung treten, so kann dieser Effekt kompensiert werden. Die Assoziation nimmt in ätherischen Lösungen mit der Elektronegativität des Halogens zu⁸⁷⁾. Der Einfluß der Assoziation

auf die Umlagerung wurde in 3.3.3. und 3.3.4. erörtert. Zudem ist die desolvatisierte Verbindung (49) eine stärkere Lewissäure als (45). In der ätherischen Lösung kann somit eine größere wirksame Konzentration an Stoßpartnern vorliegen und bei (49) eine dem Bromid (45) ähnliche Umlagerungsgeschwindigkeit bewirken. Für U24 [(45); 3,6 Mol/l] und U25 (49) wurden gleiche Werte für k_{ex} erhalten, obwohl die Lösung bei U25 nahezu 6 molar war. Dennoch dürfte die Umlagerungsgeschwindigkeit von (49) nur unwesentlich kleiner sein als die des Bromids (45), weil bei so hohen Konzentrationen die Konzentrationsabhängigkeit von k_{ex} geringer ist (vgl. 3.3.4. Abb. 6).

Im Falle eines radikalischen Umlagerungs-Mechanismus müßte für (49) - im Vergleich zu (45) - eine weit größere Reaktionsgeschwindigkeit erwartet werden. Denn bei einem Radikal - Mechanismus wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Magnesium-Bindung sein, die umso leichter erfolgt, je kovalenter die Bindung ist.

5. Umlagerungsversuche mit 5,5-Dimethyl-3-hexenylmagnesiumbromid-1,1-d₂ (50).



Die bei der Umlagerung von (45) erzielten Ergebnisse forderten dazu heraus, die Umlagerung mit einer tert. Butylgruppe in 4-Stellung zum Magnesium zu untersuchen.

Bei der Zwischenverbindung (54) handelt es sich dabei ebenso wie bei der Umlagerung von (45) um eine

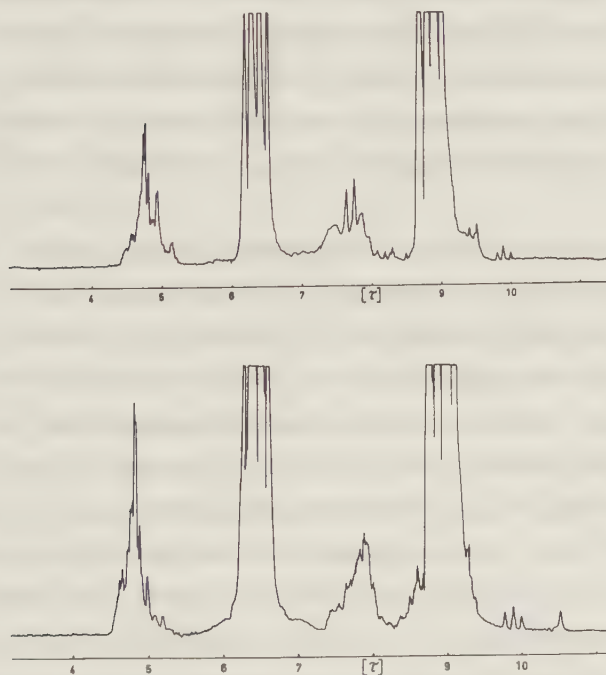


Abb. 11

5,5-Dimethyl-3-hexenylmagnesiumbromid-1,1-d₂ (50)
[1,7 Mol/l] in Diäthyläther vor der Umlagerung und
nach 300 Stunden bei 120°C.

sekundäre Grignardverbindung. Es ist anzunehmen, daß der elektronendrückende Effekt der tert. Butylgruppe nicht viel größer sein wird als der einer Methylgruppe. Ist für die Stabilität der Zwischenverbindung nur der Energieinhalt des sekundären carbanionischen Zentrums maßgebend, so sollte (50) mit ähnlicher Geschwindigkeit wie (45) umlagern. Berücksichtigt man jedoch die bei der Zwischenverbindung auftretenden sterischen Wechselwirkungen eines Substituenten am α -C-Atom mit dem Cyclopropanring, so sollte die Zwischenverbindung (54), die bei der Umlagerung aus (50) entsteht, wesentlich instabiler sein als die methylsubstituierte (52).

Die Synthese von (50) in Diäthyläther verlief sowohl in verdünnter als auch in konzentrierter Lösung sehr unbefriedigend (Ausbeute 20 - 25 %). Ähnlich schlecht verlief die Umlagerung. Nach 300 Stunden bei 120°C ließen sich erst etwa fünf Prozent umgelagerte Verbindung nachweisen. Eine genaue Angabe war nicht möglich, da sich Grignardverbindungen in Diäthyläther bei 120°C nach der angegebenen Zeit merklich zersetzen (vgl. 6). (Im NMR-Spektrum Abb. 11 kann dies wegen der intensitätsstarken Vinylsignale der bei der Synthese von (50) entstandenen Kohlenwasserstoffe nicht festgestellt werden). Für weiterführende kinetische Untersuchungen eignete sich (50) wegen seiner äußerst

geringen Umlagerungsfähigkeit nicht.

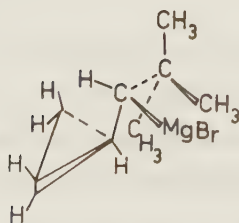
Diskussion:

Eine geringfügige Verringerung der Umlagerungsgeschwindigkeit könnte vom hohen Anteil an Kohlenwasserstoffen in der Lösung herrühren. Obwohl auch schon eine Beschleunigung der Umlagerung durch Zugabe von Kohlenwasserstoffen (Cyclopentan) festgestellt wurde²⁰⁾. Entstehen durch radikalische Wurtzkopplung⁷¹⁾ langkettige Kohlenwasserstoffe, die eine starke Erhöhung der Viskosität in der Lösung mit sich bringen, so können Diffusionsvorgänge die Umlagerungsgeschwindigkeit beeinflussen.

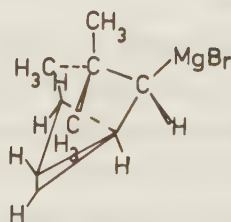
Bei einer Temperatur von 120°C sollten sie aber nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die eigentlichen Gründe für die extreme Verringerung der Umlagerungsgeschwindigkeit sind wohl in der energetisch ungünstigen Lage des Übergangszustandes zu suchen. Unter Annahme eines bimolekularen Mechanismus läßt sich die besonders starke Verzögerung erklären.

Die kugelförmige tert. Butylgruppe schirmt die Doppelbindung ab, ganz gleichgültig ob sie in cis- oder trans-Stellung zum übrigen Rest steht. Dies gilt auch für den Angriff einer Lewissäure an den π -Orbitalen, der ja senkrecht zur C-C-Bindungsebene erfolgen wird. Sollte aber dennoch ein Ringschluß möglich sein, so entsteht ein Cyclopropylcarbinylsystem (54) mit starker steri-

scher Wechselwirkung der tert. Butylgruppe mit dem Cyclopropanring. Die Ringöffnung zum cis-Produkt aus (54b) ist nahezu unmöglich, die zum trans-Produkt aus (54a) behindert. Auch die geringe Stabilität des Cyclopropyl-methyl-t-butyl-Carboniumions wird vor allem mit den sterischen Wechselwirkungen zwischen der tert. Butylgruppe und den Cyclopropanprotonen erklärt⁹⁷). Dabei dürfte die sterische Hinderung bei sp^2 -Hybridisierung am α -C-Atom noch geringer sein als bei sp^3 -Hybridisierung (54), wie Modellbetrachtungen zeigen.



(54a)



(54b)

Abb. 12

Konformere von (54), bei denen Ringöffnung möglich ist. Aus (54a) erfolgt Ringöffnung zum trans- aus (54b) zum cis-Produkt.

Einem radikalischen Mechanismus stünden bei der Umlagerung von (50) nicht so viele Hindernisse im Wege. Die Homolyse der Kohlenstoff-Magnesium-Bindung sollte nicht schwieriger erfolgen als bei (45). Den intramolekularen Angriff des Radikalzentrums an der Doppelbindung wird die tert. Butylgruppe nicht behindern, denn er würde von der ihr entgegengesetzten Seite erfolgen. Für die radikalische Cyclopropylcarbinyln Zwischenstufe darf man zwei bevorzugte Konformere erwarten¹²⁾. In der einen Form steht der tert. Butylrest "cis" zum Cyclopropanring, in der anderen das Proton. Die erstere ist sehr ungünstig, die zweite besitzt aber keine besondere sterische Spannung. Von ihr aus könnte durch radikalische Ringöffnung die Äquilibrierung erfolgen. Die Verringerung der Umlagerungsgeschwindigkeit unter Annahme eines radikalischen Mechanismus beim Übergang von (45) zu (50) läßt sich leicht abschätzen:

Da in einer radikalischen Zwischenstufe bei der Umlagerung von (45) mindestens 50 % in der Konformation mit einer "trans"-ständigen Methylgruppe vorkommen würden, dürften auch über 50 % der Umlagerung aus dieser Form heraus bestritten werden. Für die Äquilibrierung von (50) läßt sich aus Modellbetrachtungen schließen, daß die entsprechende Konformation mit einer "trans"-ständigen tert. Butylgruppe nicht ungünstiger als bei

(45) ist. Die Umlagerungsgeschwindigkeit sollte sich demnach höchstens um die Hälfte verringern.

6. Umlagerungsversuche mit 4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid - 1,1-d₂ (51).

Bei den Versuchen mit (50) sollte vor allem die Wirkung eines sperrigen Substituenten (tert. Butyl) in 4-Stellung zum Magnesium ohne zusätzlichen induktiven Einfluß auf die Cyclopropylcarbinylzwischenverbindung untersucht werden. Der induktive Effekt der Alkylreste läßt sich durch die Rotverschiebung in den UV-Spektren von Alkenen, die mit der Zahl der Alkylgruppen zunimmt, nachweisen^{101) 102) 103)}. Einen genauen Aufschluß über die Wirkung des + i - Effektes auf die Stabilität der Zwischenverbindung erhoffte man sich durch Einführen von zwei Methylgruppen in die 4-Stellung zum Magnesium.

Bei der Darstellung von (51) aus (44) trat schon während der Synthese Umlagerung über Radikale auf, bei geringer Konzentration (1,7 Mol/l) etwa 2 %, bei einer Konzentration von 2,4 Mol/l etwa 5 % (vgl. 2.7.). Dies äußerte sich im Auftreten eines α -Methylensignals im NMR-Spektrum unmittelbar nach der Synthese, obwohl der Deuterierungsgrad der Ausgangsverbindung (44) mindestens 98 % (NMR) betragen hatte.

Diese teilweise radikalische Umlagerung könnte als Stütze für die Vermutung von E. A. Hill⁷⁾ angeführt werden, daß die rasche Umlagerung von 4,4-Diphenyl-3-butenylmagnesiumbromid - 1,1 - d₂¹⁰⁴⁾ radikalisch

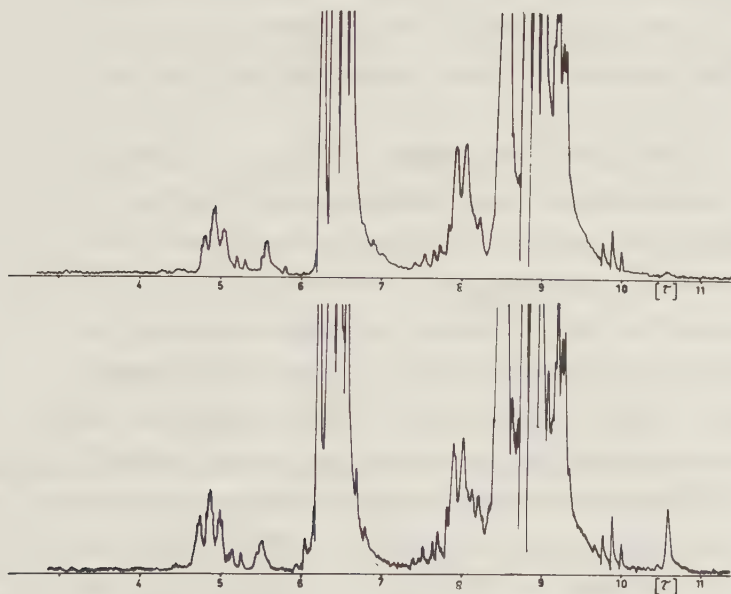


Abb. 13

NMR-Spektrum von 4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid - 1,1- d₂ [1,7 Mol/l] in Diäthyläther vor der Umlagerung und nach 600 Stunden bei 100°C (U26).

schon bei der Synthese eingetreten sein könnte. Sowohl die beiden Phenylreste als auch die Methylreste bei (51) erhöhen die Elektronendichte an der Doppelbindung des Homoallylsystems und begünstigen somit den Angriff eines elektrophilen Teilchens, das auch ein Radikal sein kann. Die radikalische Zwischenstufe ist beim 4,4-Diphenyl-3-butenylsystem durch die vielen Mesomeriemöglichkeiten aber weitaus stabiler als bei (51).

War die Verbindung (51) einmal gebildet, so erfolgte bei Raumtemperatur keine Umlagerung mehr. Erst bei längerem Erhitzen bei 100°C nahm im NMR-Spektrum das α -Methylensignal langsam zu.

Verfolgte man die Umlagerung NMR-spektroskopisch, so konnte man das Signal bei $\tau = 5,5$, das durch radikalisch gebildete Nebenprodukte⁶⁹⁾ bei der Synthese hervorgerufen wurde, als empfindlichen inneren Standard für weitere Radikalreaktionen verwenden. Es veränderte jedoch bei der Umlagerung seine Intensität nicht, weder in Bezug auf das Lösungsmittel, noch auf die restlichen Vinylprotonen. Das änderte sich erst nach über 600 Std. bei 100°C und nach 180 Std. bei 120°C. Es tauchte dann zusätzlich bei $\tau = 4,7$ ein scharfes Äthylen-Singulett auf, ein Hinweis auf die Zersetzung des Lösungsmittels durch (51).

Zu einer weiteren Probe von (51) wurde HMPT gegeben
[0,75 Mol/l] . Die Umlagerung lief dann schneller ab.

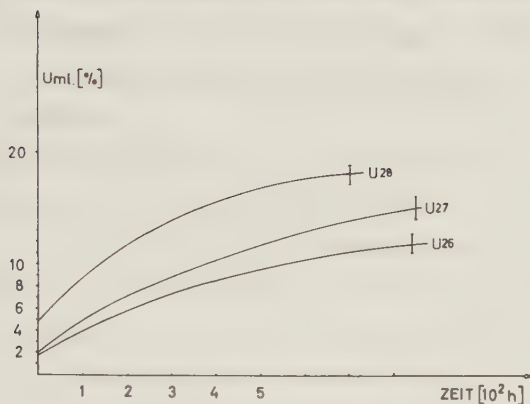


Abb. 14

Umlagerung in Prozent (bezogen auf die Gesamtintensität der Vinylprotonen) als Funktion der Zeit bei 100°C.
U26 (51) in Diäthyläther [1,7 Mol/l]
U27 (51) in Diäthyläther [1,7 Mol/l] + HMPT [0,73 Mol/l]
U28 (51) in Diäthyläther [2,4 Mol/l]

Bei allen Versuchen mit (51) bei 100°C und auch bei 120°C wurde der Gleichgewichtswert nicht erreicht. Es trat immer vorher Zersetzung des Lösungsmittels ein. Die Temperaturerhöhung beschleunigte zwar die Umlagerung, aber zugleich auch die Zersetzungsreaktion.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, und dennoch vergleichende Aussagen über den Substituenteneinfluß zu ermöglichen, wurde ein Konkurrenzversuch mit (51) und (48) angesetzt. Zwei Lösungen von (51) und (48) in Diäthyläther wurden so gemischt, daß äquimolare Mengen von beiden vorhanden waren. Die Ausgangskonzentra-

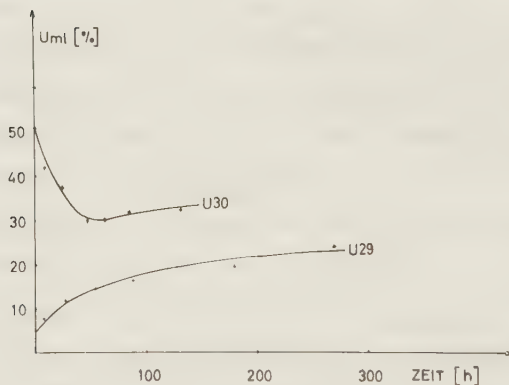


Abb. 15

Umlagerung in Prozent (Intensität der α -Methylenprotonen bezogen auf die Gesamtintensität der Vinylprotonen) als Funktion der Zeit bei 120°C.

U30 (51) und (48) äquimolar in Diäthyläther [2,0 Mol/l]

U29 (51) in Diäthyläther [2,4 Mol/l]

tionen waren durch Titration exakt bestimmt worden. Die Mischlösung hatte eine Gesamtkonzentration an (51) und (48) von 2 Mol/l. Der Vorteil der Versuchsdurchführung lag in der Gleichheit der äußeren Parameter für beide Verbindungen.

Diskussion:

Beim Mischversuch nimmt die Intensität der α -Methylenprotonen von (48) durch Umlagerung in (45) rasch ab. Nach etwa 60 Stunden ($\pm$ 10 Stunden) wird ein Minimum erreicht. Der weitere Anstieg stimmt grob mit dem für (U29) nach der gleichen Zeit überein. Im Minimum sind die Umlagerungsgeschwindigkeiten von (48) [v (48)] und (51) [v (51)] gleich. Aus dieser Bedingung wird aber klar, daß das Minimum zeitlich vor dem Erreichen des Gleichgewichts $(48) \rightleftharpoons (45)$ ($K = \frac{[48]}{[45]} \approx 1$) liegt, da dann v (48) definitionsgemäß Null wird. Nimmt man bereits für das Minimum Gleichgewichtsbedingungen für $(48) \rightleftharpoons (45)$ an, so wird für (51) ein etwas höherer Prozentsatz an Umlagerung vorgetäuscht als wirklich eingetreten ist. Mit dieser Annahme läßt sich aber eine untere Grenze für das Verhältnis der Umlagerungsgeschwindigkeiten angeben.

Einer Zunahme von 2 % 4-Methyl - 3-pentenylmagnesiumbromid - 2,2-d₂ (56) (das schon vorhandene α -Methylen-Signal wurde berücksichtigt) steht in der gleichen Zeit

eine Abnahme von (48) um 21 % gegenüber. Es gilt:

$$v(48) : v(51) \approx 10 : 1.$$

Die geringe Neigung von (51) sich umzulagern ist mit einem radikalischen Mechanismus nicht in Einklang zu bringen.

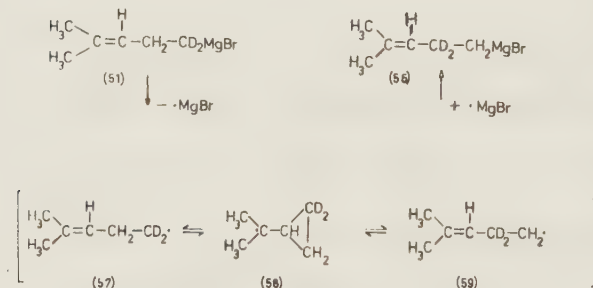


Abb. 16

Das Radikal (58) kann sich ohne sterische Behinderung aus (57) bilden. Die freie Drehbarkeit um die C - C - Achse zum Cyclopropanring dürfte etwas behindert sein (vgl. 3.4.2.). Die beiden bevorzugten Konformeren¹²⁾ 96) sind identisch. Von ihnen kann die radikalische Ringöffnung mit ähnlicher Geschwindigkeit erfolgen wie bei einem Cyclopropylcarbinylradikal. Die Umlagerungsgeschwindigkeiten von (45) und (51) sollten demnach gleich sein. Gegen einen radikalischen Mechanismus spricht auch die im Verlauf der Umlagerung konstante Konzentration an Nebenprodukten, die radikalischen Ursprung hatten.

Mit einem Carbanionen-Mechanismus sind die Ergebnisse gut zu erklären:

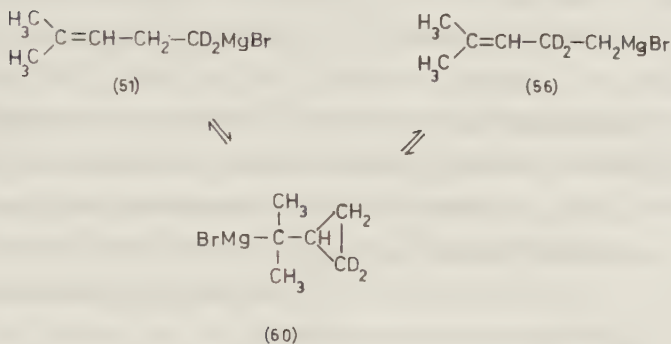


Abb. 17

Die niedrige Umlagerungsgeschwindigkeit von (51) im Vergleich zu (45) ist im wesentlichen auf den Stabilitätsunterschied zwischen sekundärer (52) (vgl. Abb. 10) und tertiärer Grignardverbindung (60) zurückzuführen. Die sterischen Hinderungen bei der Bildung von (60) sind, wie Modellbetrachtungen zeigen, ähnlich denen bei der Bildung von (52) aus (53) (vgl. Abb. 10). Auch sie werden eine Erhöhung der Aktivierungsenergie bewirken, um aus (51) und (56) die Zwischenverbindung (60) zu bilden.

Das Ergebnis aus dem Mischversuch (U30) ist auch eine Bestätigung des bimolekularen Mechanismus im Konzentrationsbereich 2 Mol/l. Die ätherische Lösung ist in der Gesamtkonzentration zweimolar an Grignard und jeweils einmolar an (48) und (51). Die Abnahme von (48) verlief, da man nach 60 - 70 Stunden in Gleichgewichtsnähe war, ungefähr so schnell wie bei (U13) [(48); 1,75 Mol/l]. Die Konzentration an Lewissäuren B (vgl. 3.3.4.) entsprach der einer zweimolaren Lösung und führte bei der Umlagerung tatsächlich zu einer Geschwindigkeit, die der von (48) im oben erwähnten Versuch (U13) ähnlich war, in dem die Konzentration an (48) ja nahezu doppelt so groß war wie im Mischversuch.

7. CIDNP-Versuche bei der Umlagerung von 3-Butenylmagnesiumbromid.

Die Entscheidung zwischen einer Heterolyse nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus und der Homolyse zu einem Radikalpaar $(51) \rightarrow (57)$ (vgl. Abb. 16) mit anschließender Rekombination $(59) \rightarrow (56)$ im Solvenskäfig sollte mit Hilfe der CIDNP-Methode¹⁰⁵⁾ möglich sein. Sie war in zahlreichen anderen Fällen zugunsten des Radikal-Mechanismus ausgefallen (CIDNP = Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization¹⁰⁶⁾).

Bei der Synthese von Grignardverbindungen waren die CIDNP-Versuche positiv verlaufen⁶⁹⁾. Die Möglichkeit

der Bildung eines Radikalpaares aus einer Grignardverbindung und deren spektroskopischer Nachweis waren also gegeben. Um eine meßbare Radikalkonzentration ($\geq 10^{-6}$ Mol/l)¹⁰⁷⁾ zu erreichen, waren bei den meisten Versuchen die äußeren Bedingungen so gewählt, daß die Reaktion in zwei⁶⁹⁾ bis zwölf¹⁰⁷⁾ Minuten abgelaufen war.

Die Umlagerungsreaktionen von 3-Butenylmagnesiumbromid sollte bei etwa 90°C innerhalb weniger Minuten ablaufen, wenn man die Angaben über die Halbwertszeit (27°C 30 Stunden, 55,5°C 40 Minuten) von 3-Butenylmagnesiumbromid-1,1-d₂ berücksichtigt¹⁵⁾.

Ist die Lebensdauer der Radikale, die gesucht werden sollen, bekannt, so kann man die Radikalkonzentration bei der Reaktion von A nach $\left[\frac{\text{Reaktionszeit} \cdot \text{Konzentration A}}{\text{Lebensdauer}} \right]$ berechnen.

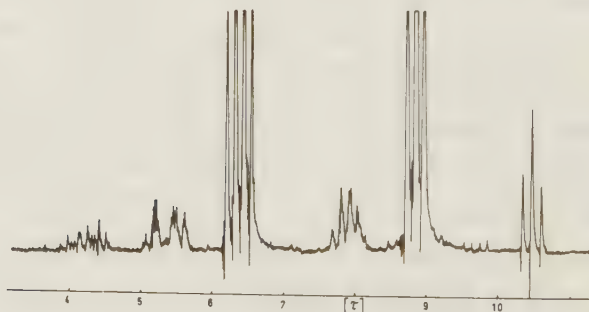
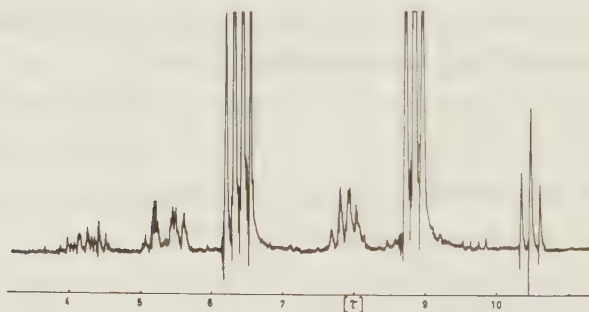
Die Reaktionstemperatur sollte dann so gewählt werden, daß eine meßbare Radikalkonzentration vorliegt. Die Angaben über die Lebensdauer von Radikalen sind aber sehr ungenau. Die Werte schwanken zwischen 10^{-4} sec.¹⁰⁷⁾ und 10^{-10} sec.^{108) 109)}. Die Bestimmung der günstigsten Reaktionstemperatur für den Versuch auf diesem Wege schied daher aus. Die Umlagerung wurde deshalb in einem Temperaturbereich von 60 - 120°C verfolgt.

Für die Synthese von 3-Butenylmagnesiumbromid wurde hochreines Magnesium verwendet, da paramagnetische

Zusätze den CIDNP-Effekt verhindern können¹⁰⁷⁾.

Der Radikalnachweis mit Hilfe der CIDNP-Methode blieb jedoch bei der thermischen Umlagerung von 3-Butenylmagnesiumbromid erfolglos. Bei den NMR-Signalen wurde weder Emission noch verstärkte Absorption festgestellt.

Die Abbildungen 18 - 21 zeigen die NMR-Spektren von 3-Butenylmagnesiumbromid [1,4 Mol/l] in Diäthyläther bei 60°C, 80°C, 100°C und 120°C:



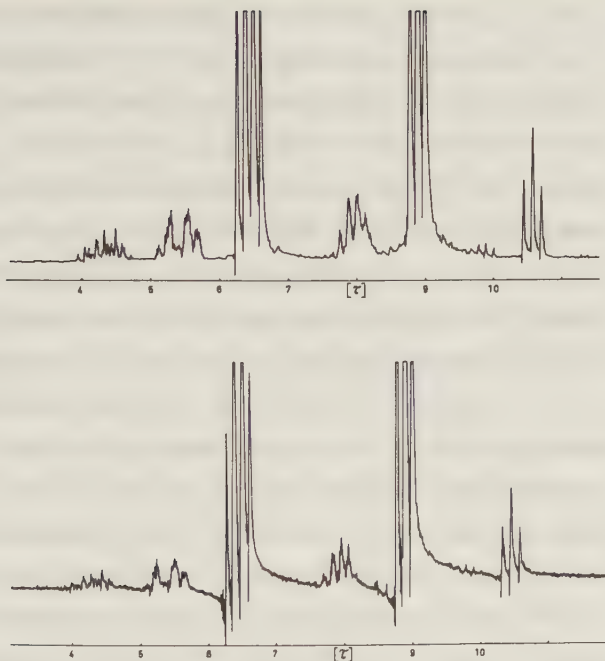


Abb. 18-21

8. Photochemische Umlagerungsversuche mit 4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid-1,1-d₂ (51) und 3-Pentenylmagnesiumbromid (47).

Daß sich Homoallylgrignardverbindungen thermisch umlagern können, zeigten die vorhergehenden Untersuchungen. Ob dies auch auf photochemischem Wege gelingt, war un-

gewiß. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid-1,1-d₂ (51) in Diäthyläther (2,4 Mol/l) (U28) in einem verschlossenen Quarz-NMR-Röhrchen bei 10°C der Strahlung einer UV-Lampe ausgesetzt. Bei 10°C ist die untersuchte Probe thermisch monatelang stabil und zeigt keine Anzeichen von Zersetzung. Durch Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht (2500 Å) sind Spaltungen von Einfachbindungen möglich¹¹⁰⁾. Deshalb sollte die relativ schwache Kohlenstoff-Magnesium-Bindung homolytisch getrennt werden können. Die Doppelbindung im Homoallylsystem dürfte dagegen nicht angeregt werden, da substituierte Äthylene in einem Bereich um 1800 - 2000 Å absorbieren¹¹⁰⁾, die spektrale Verteilung des Lichtes aber von 2200 - 5800 Å reichte. Die Lösung von 4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid-1,1-d₂ (51) war vor der Bestrahlung zu einem geringen Prozentsatz in 4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid-2,2-d₂ umgelagert. So konnten bei den Versuchen NMR-spektroskopisch Veränderungen der Vinylprotonen und der zum Magnesium α -ständigen Protonen verfolgt werden, wenn auch nur mit geringer Genauigkeit. Nach etwa 19 Stunden Bestrahlungszeit war im NMR-Spektrum das Signal der α -Methylenprotonen verschwunden, dafür waren zwei Multipletts bei $\tau = 4,33$ bzw. $\tau = 5,4$ und ein Dublett bei $\tau = 7,36$ gewachsen, die nach der Synthese der Grignardverbindung nur ge-

ringe Intensität zeigten.

Um sicher festzustellen, ob sich die Grignardverbindung zu neuartigen Umlagerungsprodukten isomerisiert hatte, oder ob sie sich durch Nebenreaktionen zersetzt hatte, wurde die bestrahlte Probe carboxyliert, die Neutralprodukte abgetrennt und die saure Phase mit Diazomethan verestert. Das Gaschromatogramm dieser Phase enthielt aber nur einen einzigen Peak geringer Intensität (5-Methyl-4-hexensäuremethylester), verursacht durch Ausgangsmaterial .

Besser NMR-spektroskopisch zu verfolgen war die Bestrahlung der undeuterten Grignardverbindung 3-Pentenylmagnesiumbromid (47). Es wurden zwei Proben unterschiedlicher Konzentration in Diäthyläther [2,1 Mol/l (U36) und 0,9 Mol/l (U34)] bestrahlt. Die metallorganische Verbindung nahm dabei anfangs proportional zur Bestrahlungsdauer ab. Erst bei geringen Konzentrationen wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit auch konzentrationsabhängig.

Bei der Messung wurden die α -Methylenprotonen der Grignardverbindung mit der Gesamtintensität der α -Methylenprotonen des Lösungsmittels verglichen, deren Intensität für die Meßzeit als konstant angenommen werden kann.

Bei den gaschromatographischen Untersuchungen der Proben wurde kein Zersetzungsprodukt des Lösungsmittels, z. B. Äthanol, gefunden. Die Chromatogramme der carboxylierten

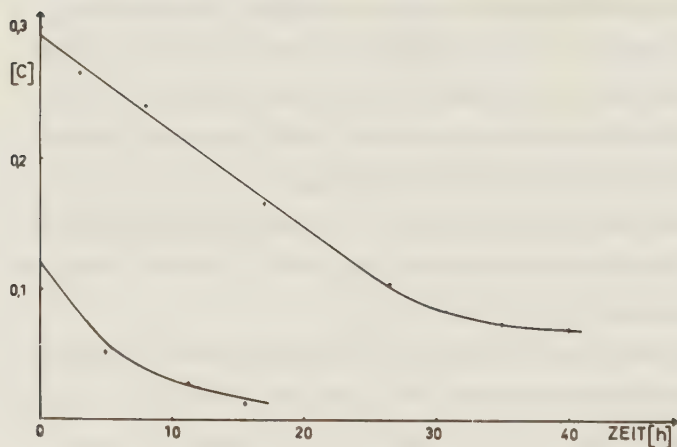


Abb. 22

Zersetzung ätherischer Lösungen unterschiedlicher Konzentration von 3-Pentenylmagnesiumbromid (2,1 Mol/l und 0,9 Mol/l) durch UV-Bestrahlung als Funktion der Zeit. Der Buchstabe C auf der Ordinate = Molverhältnis Grignard : Äther.

Proben unterschieden sich von denen der unbestrahlten Grignardverbindungen nur in der Intensität der Peaks. Im NMR-Spektrum hatten sich die Form und die Intensität der Vinylsignale geändert. Sie hatten nach 40 Stunden Bestrahlung um etwa 20 % zugenommen, das α -Methy-

lentriplett hatte gleichzeitig zwei Drittel seiner ursprünglichen Intensität verloren.

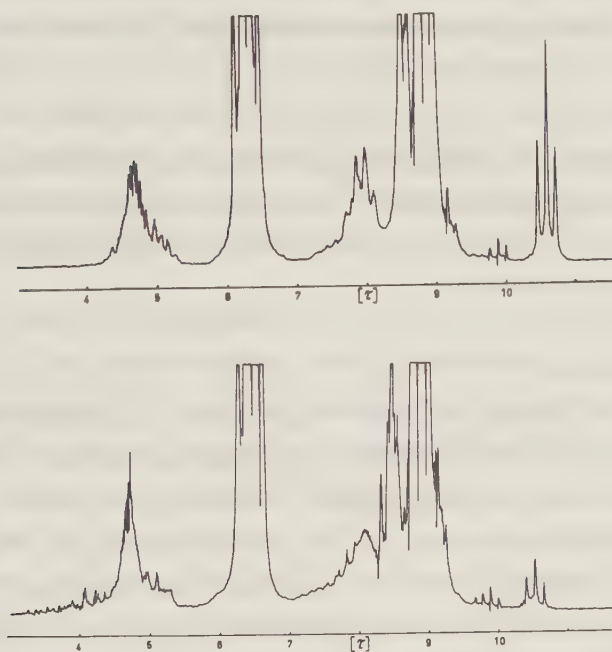


Abb. 23

NMR-Spektren von 3-Pentenylmagnesiumbromid (47) in Diäthyläther [2,1 Mol/l] vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht.

Nach mehr als 40 Stunden Bestrahlungszeit bildete sich am Boden der Röhrechen eine glasige zweite Phase mit einigen Kristallen durchsetzt. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der thermischen Zersetzung von 3-Cyclopentenylmagnesiumbromid gemacht, die radikalisch verlaufen soll²⁰⁾.

Entfernte man die Lösung über der glasigen Phase und versetzte mit einem Tropfen Wasser, so trat unter heftigem Schäumen augenblicklich eine Reaktion ein. Vermutlich bestand der Rückstand aus Magnesiumbromid und Magnesiumhydrid.

Diskussion:

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht wurde die Kohlenstoff-Magnesium-Bindung homolytisch gespalten. Die Zahl der gespaltenen Grignard-Moleküle ist über einen weiten Konzentrationsbereich nur von der Intensität der Strahlung abhängig, da ihre Abnahme nach einer Reaktion 0-ter Ordnung verläuft. Die photochemisch entstandenen Homoallylradikale lagerten sich nicht unter Bildung einer neuen Grignardverbindung um, wie die Bestrahlung von 4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid-1,1-d₂ zeigte. Geht man aber davon aus, daß sie die gleichen Reaktionen eingehen können, die als hauptsächliche Radikalnebenreaktionen bei der Bildung der Grignardverbindung beschrieben werden (Kopplung⁷¹⁾ und Disproportionie-

lung^{67) 20)}), so ergibt sich eine Zunahme der Intensität der Vinylprotonen, wie sie bei der Zersetzung von 3-Pentenylmagnesiumbromid gefunden wurde. Bei der Koppelungsreaktion bleibt die Zahl der Vinylprotonen konstant, bei der Disproportionierung von (47) erhöht sie sich im Verhältnis 4 : 7 (vgl. 2.7.).

9. Mechanismus für die Homoallylumlagerung von Grignardverbindungen und gleichzeitiger cis- trans-Isomerisierung.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit der untersuchten Homoallylgrignardverbindung nimmt in der Reihenfolge (45)~(49) > (51) > (50) ab. Mit einem radikalischen Mechanismus ist dieser Verlauf der Geschwindigkeitsänderung nicht zu vereinbaren. Ebenso wenig ist der starke Einfluß des Lösungsmittels (vgl. 3.3.3.) und der Konzentration (vgl. 3.3.4.) auf die Umlagerungsgeschwindigkeit mit einer radikalischen Zwischenstufe in Einklang zu bringen. Auf eine homolytische Spaltung der Magnesium-Kohlenstoff-Bindung in ein Radikalpaar (vgl. Abb. 16) und die anschließende Rekombination im Solvenskäfig sollten das Lösungsmittel und die Konzentration keinen merklichen Einfluß haben.

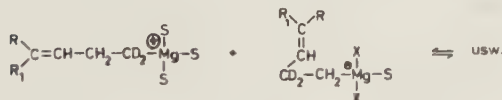
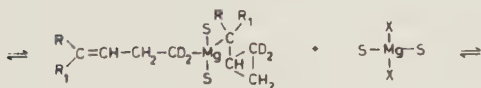
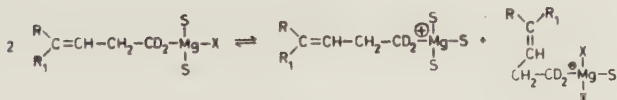
Über einen bimolekularen carbanionischen Mechanismus sind dagegen die Abstufungen der Umlagerungsgeschwin-

digkeit, sowie Konzentrations- und Lösungsmiteleinflüsse problemlos zu erklären. Voraussetzung für den Ablauf dieses Mechanismus sind die gleichzeitige Anwesenheit eines elektrophilen und eines nucleophilen Zentrums in der Grignardlösung. Beide sind in einem at-Komplex¹⁷⁾ enthalten. Der erste geschwindigkeitsbestimmende Schritt nach der schnellen Bildung des at-Komplexes ist der Angriff des elektrophilen Partners an den Π -Orbitalen der Doppelbindung. Wird dieser Angriff durch sperrige Substituenten (vgl. (51)) behindert, so verringert sich die Umlagerungsgeschwindigkeit erheblich. Als Konkurrenzreaktion läuft aber auch die Anlagerung eines Solvensmoleküls an den elektrophilen Partnern ab. Gleichzeitig oder auch nachfolgend löst sich der anionische Rest vom Magnesium und es kommt zur Bildung der Cyclopropanzwischenstufe. Bei diesem Vorgang wird negative Ladung in Richtung auf das endständige C-Atom verschoben. Wirkt dem ein Substituent mit + i-Effekt entgegen, so wird der Ringschluß deutlich erschwert.

Wichtig sind aber auch die stereochemischen Verhältnisse der neu entstehenden Zwischenverbindungen. Werden die Umhybridisierung von sp^2 nach sp^3 im ehemaligen C-Atom 4 und damit die Bildung der Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung durch Wechselwirkungen von sperrigen Substituenten mit dem Cyclopropanring behindert,

so hat dies ebenfalls eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Umlagerung zur Folge.

Für eine cis- trans-Isomerisierung bei (45), (49) und (47) ist außerdem noch freie Drehbarkeit um die C - C - Achse zwischen Dreiring und carbanionischem Zentrum erforderlich. Die Zwischenstufe (52) ist also eine echte Zwischenverbindung. Für das cis- trans-Verhältnis ist die Stabilität der beiden Konformeren maßgeblich, aus denen heraus eine Ringöffnung erfolgen kann. Die schnelle Öffnung des Dreiringes wird aus einer Konformation



R = H, CH₃

X = Br, Cl

S = Solvens

R₁ = CH₃, C(CH₃)₃

heraus ablaufen, in der die Kohlenstoff-Magnesium-Bindung zur zu öffnenden Bindung trans steht. Dabei werden die Prozesse, die zur Bildung der Zwischenverbindung führten, umgekehrt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Literatur-Siedepunkte beziehen sich stets auf die entsprechenden undeuterten Verbindungen.

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoff (Verunreinigungen : 5 ppm Sauerstoff, 10 ppm Wasser), der an Molekularsieb 4 Å nochmals nachgereinigt worden war, durchgeführt.

Die ätherischen Lösungsmittel wurden durch adsorbtive Filtration an basischem Aluminiumoxid (Aktivität I)¹¹¹) gereinigt, mit metallischem Natrium absolutiert und über Natriumalanat aufbewahrt. Zum Trocknen von HMPT wurde Calciumhydridpulver verwendet.

Zur Synthese der metallorganischen Verbindungen verwendete man zweifach sublimiertes, hochreines Magnesium der Firma Johnson Matthey Chemicals Limited, 74 Hatton Garden, London, E.C. 1.

Bei den Bestrahlungsversuchen mit UV-Licht diente als Lichtquelle eine Quarzlampe der Quarzlampen Gesellschaft mbH Hanau/Main (Tauchlampe Q 700).

Die Grignardlösungen befanden sich dabei in Quarz-NMR-

Röhrchen der Firma Wilmad Glass Co. Inc. Buena N. J.

Die NMR-Spektren wurden mit dem JEOL-Gerät C-60-H aufgenommen; dabei ermittelte man die chemischen Verschiebungen mit TMS als inneren Standard.

Die präparativen gaschromatographischen Trennungen führte man an einem Gerät von Hupe (APG 402) durch.

Die verwendete Säule war 5 m lang und hatte einen Durchmesser von 10 mm (Trägermaterial: Kieselgur 0,2 - 0,4 mm, stationäre Phase : Carbowax 4000, Belegung: 21 %).

Die Überprüfung der Reinheit der eingesetzten Bromide erfolgte gaschromatographisch sowohl an dem Gerät Siemens L 400 als auch am Perkin-Elmer-Fraktometer F -20.

Für die Untersuchungen war das erste Gerät mit zwei 2 m - Säulen (5 % Carbowax 4000 auf Chromosorb G), das zweite mit einer 2 m - Siliconfettsäule (auf Celite) bestückt.

Bei den quantitativen gaschromatographischen Untersuchungen arbeitete man mit dem Gaschromatographen Hewlett Packard 5750 G, ausgerüstet mit einer 6-m Säule (8 % Carbowax 4000 auf Kieselgur 0,16 - 0,20 mm) und einem elektronischen Integrator Hewlett Packard 3370 A.

Die Umlagerungsversuche wurden in Ölbadthermostaten durchgeführt (Temperaturkonstanz $\pm 1^{\circ}\text{C}$).

Die Konzentration wurde sowohl durch elektronische Inte-

gration der α -Methylen-NMR-Signale und Vergleich mit den Lösungsmittelsignalen, als auch durch Titration bestimmt.

Die im präparativen Teil beschriebenen Reaktionen wurden meist mit undeuterten Verbindungen getestet und die Reaktionsbedingungen so optimiert, daß die Verluste an deuteriertem Material möglichst klein gehalten werden konnten.

10.1. 3-Pentenylmagnesiumbromid - 1,1.-d₂ (45).

10.1.1. Vinylacrylsäure (19)²¹⁾ 22)

In 550 g abs. Pyridin wurden 330 g (3,26 Mol) Malonsäure gelöst und langsam unter Rühren und Eiskühlung 165 g (3 Mol) Acrolein zugegeben. Nach vierstündigem Stehen bei 0°C und dann über Nacht bei Raumtemperatur, kochte man die Lösung vier Stunden unter Rückfluß. Noch heiß wurde sie auf Eis gegossen und mit 900 ml konz. Salzsäure angesäuert. Die wässrige Phase sättigte man mit Natriumchlorid und ätherte viermal aus. Die Lösungsmittel wurden bei 30°C/20 Torr abgezogen. Den verbleibenden öligen Rückstand befreite man bei 25°C/0,2 Torr von den restlichen Lösungsmittelrückständen. Das Produkt wurde aus einem Äther-Ligroin (80-120)-Gemisch (Volumenverhältnis 1 : 3) umkristallisiert und zwei Tage in der Trockenpistole bei 25°C/0,3 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet.

Fp. 72 - 74°C (Lit.²²⁾ Fp. 76°C)

Ausb. 42 g (380 m Mol) = 12,6 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 2,4-4,7 (m; Vinyl-H, 5H); τ = -1,6 (s; Carboxyl-H)

10.1.2. cis,trans-3-Pentensäure (20)²³⁾ 24).

11.0 g (112,4 m Mol) Vinylacrylsäure (19) wurden in 300 cm³ 5 %iger Sodalösung gelöst. Die Lösung wurde mit 15 g einer Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat (2:1) versetzt. Unter Eiskühlung wurden in drei Portionen 1000 g 3 %iges Natriumamalgam zugegeben. Das Reaktionsgemisch ließ man zwei Tage bei R.T. rühren. Unter Eiskühlung wurde mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, viermal ausgeäthert und die ätherische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Den nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand reinigte man durch Destillation bei 0,5 Torr über eine Vigreuxkolonne. Das Verhältnis cis-3-Pentensäure / trans - 3-Pentensäure lag gaschromatographisch bei 5 / 95. Bei Verwendung von 1,2 %igem Natriumamalgam und Natriumhydrogencarbonat lag der cis-Anteil bei 30 %.

Sdp. 43 - 46°C / 0,5 mm (Lit. ²⁴⁾ Sdp. 195°C)

Ausb. 8,8 g (88 m Mol) = 78,2 % d. Th.

NMR (CCl₄) : τ = 4,38-4,9 (m; Vinyl-H, 2 H); τ = 6,95 - 7,23 (m; α -Methylen-H, 2 H); τ = 8,20 - 8,47 (m; CH₃); τ = - 2,8 (s; Carboxyl - H).

10.1.3. trans - 3 - Pentenol - 1,1-d₂ (21)¹¹²⁾.

Zu einer Aufschlammung von 2,8 g (67 m Mol) Lithium-aluminiumdeuterid in 100 ml abs. Diäthyläther tropfte man unter Eiskühlung eine Lösung von 6,8 g (68 m Mol) trans - 3 - Pentensäure (20) (95 %ig) in 50 ml abs. Diäthyläther. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Unter Eiskühlung zersetzte man die Mischung mit 100 ml 30 %iger Natrium-Kaliumtartratlösung, sättigte mit Natriumchlorid und ätherte zweimal aus. Die abgetrennten Ätherphasen wurden wie in 10.1.1. aufgearbeitet.

Sdp. 41 - 43°C / 18 mm (Lit. ¹¹³⁾ Sdp. 136°C)

Ausb. 4,63 g (52,5 m Mol) = 77,3 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 4,44-4,73 (m; Vinyl-H, 2H); τ = 7,85
(m; β -Methylen-H, 2 H);

τ = 6,15 (s; Hydroxyl -H); τ = 8,25 -
8,5 (m; CH₃)

IR (100 %): 3300 cm⁻¹ (s, OH) ; 2190 u. 2080 cm⁻¹ (m, CD);
965 cm⁻¹ (s, trans); 1650 cm⁻¹ (w, C = C)

Deuterierungsgrad: 99 % (NMR)

10.1.4. trans-3-Pentenylbromid-1,1- d_2 (22)²⁵⁾ 114).

Bei -40°C wurden zu 4,5 g (51 m Mol) 3 - Pentenol-1,1- d_2 (21) und 1 g Pyridin in 50 ml abs. Diäthyläther 5 g (18,5 m Mol) Phosphortribromid in 20 ml Diäthyläther gegeben. Man rührte über Nacht, versetzte unter Eiskühlung mit 40 ml Wasser, extrahierte mit Diäthyläther und wusch neutral. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat destillierte man bei 40°C den Diäthyläther ab. Das Produkt reinigte man über 80 g neutralem Aluminiumoxid der Aktivität II und eluierte mit n-Pentan. Unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitssausschluß zog man bei $-5 - 0^{\circ}\text{C}$ / 50 mm Hg das Lösungsmittel ab.

Sdp. $43 - 45^{\circ}\text{C}$ / 20 mm (Lit. ²⁵⁾ Sdp. $90 - 94,5^{\circ}\text{C}$ / 260 mm)

Ausb. 3,9 g (25,2 m Mol) = 50,5 % d. Th.

NMR (CCl_4): $\tau = 4,30 - 4,75$ (m; Vinyl-H, 2H);

$\tau = 7,37 - 7,80$ (m; β -Methylen-H, 2H);

$\tau = 8,15 - 8,5$ (m; CH_3)

IR (100 %): 2225 u. 2150 cm^{-1} (w, CD); 1650 cm^{-1} (w, C=C)
 965 cm^{-1} (s, trans).

Reinheit (G.C.) : 95 %

Deuterierungsgrad: 99 % (NMR)

10.1.5. trans- 3-Pentenylmagnesiumbromid - 1,1 - d₂ (45).

Die hier beschriebene Darstellung gilt gleichermaßen für die anderen Grignardverbindungen.

Als Schutzgas fand Stickstoff Verwendung, das über Silicagel getrocknet und an Molekularsieb (4 Å) nachgereinigt wurde. Die Lösungsmittel Diäthyläther und Tetrahydrofuran wurden mit metallischem Natrium absolutiert bzw. durch Filtration an basischem Aluminiumoxid (Aktivität I)¹¹¹⁾ getrocknet und über Natriumalanat aufbewahrt. Sämtliche Operationen führte man unter bestmöglichem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durch.

In ein Schlenkrohr mit Kühlmantel gab man zu 4 ml Lösungsmittel und 2,0 g 2-fach sublimierten, hochreinen Magnesiumspänen unter magnetischem Rühren 2 ml 3-Pentenylbromid-1,1-d₂ (22) in Portionen von 25 µl mit Hilfe einer Gaschromatographiespritze. Danach ließ man noch 3 - 4 Stunden weiterrühren und anschließend über Nacht sedimentieren.

Ausb.: 51 % (NMR); 65 % (Titration).

Von der klaren Lösung wurden 0,5 ml mit einem Teflonschlauch in ein NMR-Röhrchen überführt. Die NMR-Röhrchen waren am oberen Ende mit einer NS 10 Schliffhülse versehen, mit der sie an ein T-Stück mit Hahn angeschlossen

sen werden konnten. Das T-Stück war mit einem NS - 14,5-Stopfen verschließbar und verwandelte auf diese Weise das NMR-Röhrchen in ein evakuierbares Schlenkrohr. An dem Teflonschlauch waren an beiden Enden Serumkappen aus Gummi angebracht, deren Größe je nach der Schliffweite der Gefäße variiert werden konnten. Zum Füllen des Teflonschlauches mit Stickstoff wurde er zunächst am anderen Ende mit einem neuen Schlenkrohr verbunden, das später durch das Vorratsgefäß mit der Grignardlösung ersetzt wurde. So gelang es, die Lösung mit der metallorganischen Verbindung unter völligem Luftausschluß und unter Schutzgas von einem Gefäß ins andere zu leiten. Beim Füllen von NMR-Röhrchen hat es sich als günstig erwiesen, einen Teflonschlauch mit möglichst kleinem Innendurchmesser zu verwenden, um auch noch geringe Lösungsmengen umfüllen zu können. Die überführte Menge kann von vornherein festgelegt werden, indem man den Schlauch nur bis zu einer bestimmten Tiefe in die Lösung des Vorratsgefäßes versenkt. Grundsätzlich ist es möglich, die Lösung durch den Schlauch in das vorher ausgeheizte und mit Schutzgas gefüllte NMR-Röhrchen durch Anlegen eines geringen Unterdrucks zu ziehen, dabei verdunstet vor allem bei ätherischen Lösungen etwas Lösungsmittel und die vorher bestimmten Konzentrationen verändern sich. Vorteilhafter ist es deshalb bei ätherischen Lösungen, die ge-

wünschte Menge mit einem leichten Überdruck an Schutzgas in das NMR-Röhrchen zu drücken. Dies gelingt aber nur, wenn man in die Serumkappe am NMR-Röhrchen einen zweiten Teflonschlauch einführt, der aber nur ganz wenig in das Röhrchen hineinragt. Dieser Schlauch ist etwa 10 cm lang und am Ende geknickt; er dient als Druckausgleichsventil. Vor der Überführung der Lösung wird er zusammen mit dem NMR-Röhrchen mit Schutzgas gefüllt. Werden bei dieser Methode noch die beiden Glasgefäße gekühlt, so tritt kein Verlust an niedrig siedenden Lösungsmitteln ein. Um die NMR-Röhrchen sauber unter Schutzgas abschmelzen zu können, versenkt man den Teflonschlauch, mit dem die Lösung überführt wird, etwa 6 cm tief in das Röhrchen. Dadurch gelangt keine metallorganische Lösung in den oberen Bereich des Röhrchens, der später abgeschmolzen wird.

Ist die gewünschte Lösungsmenge überführt, so kann der Schlauch mit den Serumkappen unter Schutzgas abgezogen werden. Es ist ratsam, den Schlauch unmittelbar nach Gebrauch mit verd. Salzsäure zu spülen. Dadurch wird verhindert, daß sich der dünne Schlauch mit Hydrolyseproduktion von metallorganischen Verbindungen verstopft und dadurch unbrauchbar wird. Vor neuem Gebrauch spült man den Schlauch wieder mit Wasser und Aceton und heizt ihn bei 100°C im Trockenschrank aus.

Zum Abschmelzen der Röhrchen wurde unter Stickstoff gearbeitet, dabei kühlte man mit einer Eis-Kochsalzmischung. Etwaige Niederschläge wurden vor jeder Messung in die Spitze des Röhrchens zentrifugiert.

10.2.A. trans-3-Pentenylmagnesiumbromid (46) und 2.B.cis,trans-3-Pentenylmagnesiumbromid (47).

10.2.1. 2,3-Dichlortetrahydrofuran (23)⁽²⁵⁾.

In 370 g (5,13 Mol) absolutem Tetrahydrofuran und 350 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff löste man 1,75 g Jod, rührte kräftig und leitete vierzig Stunden lang trockenes Chlorgas ein. Dabei wurde durch Wasserkühlung die Reaktionstemperatur auf 15°C gehalten. Anschließend leitete man während drei Stunden Stickstoff durch das Reaktionsgemisch. Überschüssiges Tetrahydrofuran und Tetrachlorkohlenstoff wurden auf dem Wasserbad abdestilliert. Das Rohprodukt wurde bei 21 mm/Hg und einer Badtemperatur von 85°C destilliert. Die Fraktion von 62 - 65°C enthielt das gewünschte Produkt.

Sdp. 62 - 65°C / 21 mm (Lit. ²⁵) Sdp. 65 - 70°C/23 mm)

Ausb. 267,9 g (1,9 Mol) = 37 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 3,98 (s; α -CHCl, 1H);
 τ = 5,40 - 5,95 (m; β -CHCl + α -CH₂, 3H);
 τ = 6,95 - 8,1 (m; β -CH₂, 2H)

10.2.2. 2-Methyl - 3 - chlortetrahydrofuran (24)²⁵⁾.

Zu einer Lösung von 3 Mol Methylmagnesiumbromid in 1,2 l Diäthyläther wurden unter Rühren und Eiskühlung 282 g (2 Mol) 2,3 - Dichlortetrahydrofuran (23) langsam zugegeben. Nach 15 Stunden wurde das Reaktionsgemisch unter Kühlung mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zersetzt. Die entstandene Suspension extrahierte man mit Diäthyläther, trocknete die ätherischen Extrakte über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel durch Destillation. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Sdp. 43 - 45°C / 18 mm (Lit. ²⁵⁾ Sdp. 40-50°C/19 mm)

Ausb. 187,9 (1,56 Mol) = 78 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 5,73 - 6,6 (m; α -CH₂+ α -CH+ β -CHCl, 4H);

τ = 7,3 - 8,1 (m; β -CH₂, 2H);

τ = 8,8 (d; J = 6 Hz; CH₃)

10.2.3. cis , trans - 3 - Pentenol (25)²⁵⁾.

Man gibt zu einer Aufschlämmung von 50,6 g (2,2 Mol) granuliertem Natrium in 700 ml absolutem Diäthyläther eine Lösung von 120,5 g (1 Mol) 2 - Methyl-3-chlortetrahydrofuran (24) in 100 ml Diäthyläther. Um die Reaktion

unter Kontrolle zu halten, hat es sich als günstig erwiesen, erst 10 ml der Lösung zu der gerührten Suspension zu geben und das Anspringen der Reaktion abzuwarten. Als sich das Reaktionsgemisch dunkelblau verfärbte, wurde die restliche Lösung so rasch zugetropft, daß der Diäthyläther leicht siedete. Man rührte die Mischung über Nacht, zersetzte sie vorsichtig unter Eiskühlung mit Wasser und extrahierte mit Diäthyläther. Zum Trocknen der ätherischen Extrakte verwendete man Magnesiumsulfat. Der farblose, ölige Rückstand, den man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt, wurde über eine Vigreuxkolonne fraktioniert.

Sdp. 48 - 50°C/20 mm (Lit. ²⁵) Sdp. 136 - 137°C

Ausb. 72,2 g (870 m Mol) = 84 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 4,15 - 4,90 (m; Vinyl-H, 2H)
 τ = 6,0 (s; OH);
 τ = 6,5 (t; J = 6 Hz; α -Methylen-H, 2H);
 τ = 7,55 - 8,0 (m; β -Methylen-H, 2H);
 τ = 8,3 - 8,55 (m; CH₃)

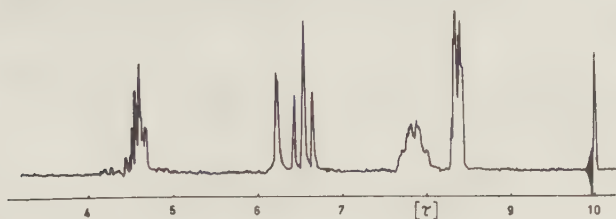
Die Auftrennung des Isomerengemisches cis-3-Pentenol/
trans - 3 - Pentenol 41 : 59 erfolgte gaschromatogra-
phisch bei 90°C (Säule 5 m lang, Durchmesser 10 mm,

Trägermaterial: Kieselgur 0,2 - 0,4 mm, stationäre
Phase: Carbowax 4000, Belegung 21 %

10.2.4.A. trans- 3- Pentenol (26).

Sdp. 48 - 50°C / 20 mm

NMR-Spektrum (CCl₄, TMS):

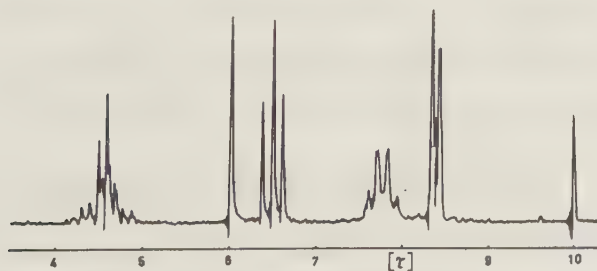


Reinheit (G. C.): 97,9 %

10.2.4.B. cis - 3 - Pentenol (28).

Sdp. 48 - 50°C / 20 mm

NMR-Spektrum (CCl₄, TMS):



Reinheit (G. C.): 96,4 %

10.2.5.A. trans-3-Pentenylbromid (27)¹¹⁴⁾.

Die Herstellung erfolgte wie beim trans- 3 - Pentenylbromid -1,1- d₂ (22) unter 10.1.4. Ansatz 5,6 g (69,3 m Mol) trans- 3- Pentenol (26), 1 g Pyridin, 7 g (25,8 m Mol) Phosphortribromid. Reaktionstemperatur - 60°C.

Sdp. 64° - 66°C/85 mm (Lit. ²⁵⁾ Sdp. 89-97°C/225 mm)

Ausb. 5,8 g (38,9 m Mol) = 56,1 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 4,45 - 4,75 (m; Vinyl-H, 2H);
 τ = 6,77 (t, J = 6 Hz; α -Methylen-H, 2H);
 τ = 7,30 - 7,85 (m; β -Methylen-H, 2H);
 τ = 8,29 - 8,57 (m; CH₃)

IR (CCl₄): 1655 cm⁻¹ (C = C); 965 cm⁻¹ (trans)

Reinheit (G. C.): 98 %

10.2.5.B. cis , trans-3-Pentenylbromid (29)²⁵⁾ 114).

Der Arbeitsvorgang und die äußeren Bedingungen waren die gleichen wie unter 10.2.5.A.

Ansatz: 4,1 g (47,6 m Mol) cis-3-Pentenol (28) in 40 ml Diäthyläther und 1 g Pyridin, 5,5 g (20,6 m Mol) Phosphortribromid in 20 ml Diäthyläther. Bei der Synthese erfolg-

te teilweise Isomerisierung. Das Isomerengemisch bestand aus 60,1 % cis-3-Pentenylbromid und 39,9 % trans-3-Pentenylbromid.

Sdp. 58-59°C/70 mm (Lit. ²⁵) Sdp. 95-98°C/280 mm)

Ausb. 40 g (26,8 m Mol) = 56,5 % d. Th.

NMR (CCl₄) τ = 4,17 - 5,0 (m; Vinyl-H, 2H);
 τ = 6,75 (t, J = 6 Hz; α -Methylen-H, 2H);
 τ = 7,2 - 7,77 (m; β -Methylen-H, 2H);
 τ = 8,26 - 8,53 (m; CH₃)

Reinheit (G. C.): 99 % (60 : 40)

10.2.A. trans-3-Pentenylmagnesiumbromid (46).

Die Herstellung erfolgte wie beim trans-3-Pentenylmagnesiumbromid -1,1-d₂ unter 10.1.5. Ansatz: 3 ml Diäthyläther, 2 g Magnesiumspäne, 1 ml trans-3-Pentenylbromid (27).

Ausb. 50 % (NMR); 70 % (Titration)

10.2.B. cis,trans-3-Pentenylmagnesiumbromid (47).

Ansatz: 4 ml Diäthyläther, 2,0 ml cis-trans-3-Pentenylbromid (29), 2,2 g Magnesiumspäne.

Ausb. 54 % (NMR); 70 % (Titration)

10.3. 3-Pentenylmagnesiumbromid - 2,2-d₂ (48).

10.3.1. Crotylalkohol - 1,1 - d₂ (30)³⁵⁾ 36).

Zu einer Aufschlammung von 8,6 g (205 m Mol) Lithium-aluminiumdeuterid in 700 ml absolutem Diäthyläther gab man bei - 10°C 10,5 g (85 m Mol) Aluminiumchlorid. Nach kurzer Zeit fiel weißes Lithiumchlorid aus. Innerhalb 20 Minuten tropfte man bei - 10°C ein Gemisch aus 22,8 g (200 m Mol) Crotonsäureäthylester in 200 ml Diäthyläther zu. Anschließend wurde eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch hydrolisierte man mit 450 ml 30 %iger Natriumkaliumtartratlösung, extrahierte mit Äther, wusch neutral und trocknete über Magnesiumsulfat. Zur Reinigung wurde über eine 40 cm lange Kolonne fraktioniert.

Sdp. 70-74°C/120 mm

Ausb. 10,5 g (142 m Mol) = 71 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 4,33 - 4,60 (m; Vinyl-H, 2H);

τ = 5,55 (s; OH);

τ = 8,25 - 8,47 (m; CH₃)

10.3.2. Crotylchlorid - 1,1 - d₂ (31)³⁷⁾ 115).

Bei - 15°C versetzte man langsam 49,5 g (360 m Mol) Phosphortrichlorid mit 65 g (878 m Mol) Crotylalkohol - 1,1 - d₂ (30) und 20 g (253 m Mol) Pyridin, ließ weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur reagieren und hydrolysierte unter Eiskühlung mit Wasser. Die Aufarbeitung der ätherischen Extrakte erfolgte wie üblich. Das Rohprodukt wurde über einer 40 cm langen Spiegelkolonne aufgetrennt. Der Vorlauf (Sdp. 64 - 71°C) enthielt ein Gemisch aus Crotylchlorid - 1,1-d₂ (31) und 3- Chlorbuten - 1,1-d₂ (8 : 1)

Sdp. 83-85°C (Lit. ¹¹⁵⁾ Sdp. 84,5-84,9°C)

Ausb. 61,1 g (675 m Mol) = 76,8 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 3,95 - 4,50 (m; Vinyl-H, 2H);
 τ = 8,15 - 8,44 (m; CH₃)

10.3.3. 3-Pentensäurenitril-2,2-d₂ (32)³⁸⁾.

Ein Gemisch aus 61,1 g (675 m Mol) Crotylchlorid - 1,1-d₂ (31) und 3-Chlor-1-buten-1,1-d₂ (8 : 1) sowie 72,5 g (810 m Mol) trockenem Kupfer-I-cyanid (4 Stunden bei 115°C/10 mm über Phosphorpentoxid) rührte man zwei Stunden bei 65°C und eine halbe Stunde bei

100°C. Um ein Entweichen der Chloride zu verhindern und Feuchtigkeit abzuhalten, wurde die Apparatur mit einem Intensivkühler (- 15°C) und einem Calciumchloridrohr versehen. Die flüchtigen Produkte destillierte man bei einer Badtemperatur von 160°C und 100 mm Hg über. Kühler und Vorlage wurden dabei auf -20°C abgekühlt. Die Reinigung des über Phosphorpentoxid getrockneten Rohproduktes an einer Drehbandkolonne lieferte im wesentlichen zwei Produkte.

2-Methyl-3-butensäurenitril- 4,4 - d ₂	Sdp. 81-84°C/144 mm
3-Pentensäurenitril - 2,2 - d ₂ (32)	Sdp. 92-93°C/144 mm
	(Lit. ³⁸) 146°C)

Ausb. 33,4 g (398 m Mol) = 58,7 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 5,93 - 6,96 (m; Vinyl-H, 2H);
 τ = 8,18 - 8,47 (m; CH₃)

Deuterierungsgrad: über 99 % (NMR)

10.3.4. 3-Pentensäure - 2,2 - d₂ (33) ³⁸) ³⁹).

33,4 g (398 m Mol) 3-Pentensäurenitril - 2,2 - d₂ (32) versetzte man mit 43 ml konz. Salzsäure; die Reaktionswärme ließ die Temperatur des Gemisches langsam auf etwa 70°C ansteigen. Danach heizte man bis auf 88°C auf,

verdünnte nach 30 Minuten mit 150 ml Wasser, sättigte die abgekühlte Lösung mit Kochsalz und extrahierte viermal mit Äther. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 10.1.2.

Sdp. 90-91°C/13 mm (Lit. ³⁸⁾ 93°C/14 mm)

Ausb. 27,3 g (267 m Mol) = 67,6 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = 6,35 - 6,63 (m; Vinyl-H, 2H);
 τ = 6,95 - 7,17 (m; α -Methylen-H, 0,12H);
 τ = 8,23 - 8,46 (m; CH₃)
 τ = - 2,75 (s; Carboxyl-H)

Deuterierungsgrad: 94 % (NMR)

10.3.5. 3-Pentenol-2,2 - d₂ (34)¹¹²⁾

20,5 g (201 m Mol) 3-Pentensäure - 2,2 - d₂ (33) in 300 ml abs. Diäthyläther gab man langsam bei - 15°C zu einer Aufschlammung von 9 g (237 m Mol) Lithiumalanat in 600 ml abs. Diäthyläther und kochte anschließend eine Stunde unter Rückfluß. Bei Eiskühlung wurde mit 350 ml 30 %iger Natriumkaliumtartratlösung hydrolysiert und wie unter 10.3.1. aufgearbeitet.

Sdp. 82-83,5/103 mm (Lit. ²⁵⁾ Sdp. 136°-137°C)

Ausb. 16,3 g (185 m Mol) = 92,3 % d. Th.

NMR (CCl_4): $\tau = 4,45 - 4,80$ (m; Vinyl-H, 2H);
 $\tau = 6,10$ (s; OH);
 $\tau = 6,58$ (s; α -Methylen-H, 2H);
 $\tau = 8,28 - 8,54$ (m; CH_3)

Deuterierungsgrad: 94 % (NMR)

10.3.6. 3-Pentenylbromid - 2,2 - d_2 (35)²⁵⁾.

Die Bromierung von 3-Pentenol- 2,2 - d_2 (34) erfolgte mit Phosphortribromid. Ansatz: 10,4 g (118 m Mol) 3-Pentenol - 2,2 - d_2 in 100 ml abs. Diäthyläther und 2 g Pyridin; 12,3 g (45,3 m Mol) Phosphortribromid in 50 ml abs. Diäthyläther.

Sdp. 59-60°C/70 mm (Lit. ²⁵⁾ Sdp. 95-98°C/280 mm)

Ausb. 8,1 g (53,6 m Mol) = 45,4 % d. Th.

NMR (CCl_4): $\tau = 4,25 - 4,93$ (m; Vinyl-H, 2H);
 $\tau = 6,77$ (s; α -Methylen-H, 2H);
 $\tau = 8,23 - 8,56$ (m; CH_3)

Reinheit (G. C.): 99,5 %

Deuterierungsgrad: 94 % (NMR)

10.3. 3-Pentenylmagnesiumbromid-2,2-d₂ (48).

Ansatz: 4 ml Diäthyläther, 2,5 g Magnesium, 1,8 ml
3-Pentenylbromid-2,2-d₂.

Ausbeute: 70 % (NMR)

75 % (Titration)

10.4. . 3-Pentenylmagnesiumchlorid - 2,2 - d₂ (49).

10.4.1. 3-Pentenylchlorid - 2,2 - d₂ (36).

Zu einer Lösung von 5,3 g (59 m Mol) 3-Pentenol
- 2,2 - d₂ (34) in 50 ml abs. Diäthyläther und 1 g
Pyridin gab man bei - 25°C 3,3 g (24 m Mol) Phosphor-
trichlorid in 40 ml abs. Diäthyläther. Nach vier Stun-
den wurde unter Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert,
ausgeäthert und neutral gewaschen. Die ätherischen
Extrakte trocknete man über Magnesiumsulfat und befrei-
te das Produkt vom Lösungsmittel durch vorsichtige De-
stillation an einer Spiegelkolonne (Badtemperatur 50°C).
Die Reinigung des Rohproduktes gelang durch Destillation
über eine Vigreuxkolonne.

Sdp. 56 - 59°C/130 mm (Lit. 116) Sdp. 103-108°C)

Ausb. 1,8 g (16,9 m Mol) = 34,5 % d. Th.

NMR(CCl₄): τ = 4,42 - 4,93 (m; Vinyl-H, 2H)
 τ = 6,64 (s; α -Methylen-H, 2H);
 τ = 8,22 - 8,55 (m; CH₃)

Reinheit (G. C.): 98 %

Deuterierungsgrad: 94 % (NMR)

10.4. 3-Pentenylmagnesiumchlorid - 2,2 - d₂ (49).

Die Herstellung erfolgte wie unter 10.1.5. Gestartet wurde die Reaktion mit 5 - 10 µl Äthylenbromid.

Ansatz: 1,6 g 3-Pentenylchlorid - 2,2 - d₂ (36), 1,6 g Magnesiumspäne; 2,5 ml abs. Diäthyläther.

Ausb. 64 % (NMR)

10.5. 5,5-Dimethyl-3-hexenylmagnesiumbromid - 1,1 - d₂ (50).

10.5.1. 2-Carboxyäthyl - triphenylphosphoniumchlorid (37)¹¹⁷⁾.

108,5 g (1 Mol) 3-Chlorpropionsäure und 262 g (1 Mol) Triphenylphosphin wurden unter Rühren drei Stunden auf 145°C erhitzt. Die erkaltete Masse wurde in wenig abs. Chloroform gelöst, mit einem 1 : 1 Gemisch aus Aceton/Diäthyläther ausgefällt, mehrmals mit Diäthyläther gewaschen und getrocknet.

Fp. 190-192,3°C (Lit. ¹¹⁷⁾ Fp. 196-198,5°C)

Ausb. 359 g (968 m Mol) = 96,8 % d. Th.

NMR (CDCl₃): τ = 1,97 - 25 (m; Phenyl-H, 15 H);

τ = 6,0 - 6,6 (m; 2H);

τ = 6,8 - 7,42 (m; 2H)

10.5.2. 5,5 - Dimethyl - 3 - hexensäure (38)⁴⁰⁾.

In einem Kolben mit Stickstoffansatz und Magnetrührer wurden 28 g 50 %ige Natriumhydrid-Dispersion in Mineralöl gebracht. Durch dreimaliges Waschen mit abs. n-Pentan, Abdekantieren und anschließendes Evakuieren beseitigte man alle Ölreste; das Natriumhydrid lag als hellgraues, trockenes Pulver vor (13,2 g = 546 m Mol). Unter Rühren und Eiskühlung wurde bei -2°C ein Liter einer Lösung zugegeben, die aus 101,7 g (275 m Mol) 2-Carboxyäthyl-triphenylphosphoniumchlorid (37) und 24,0 g (280 m Mol) Pivalaldehyd in einem 1 : 1 Gemisch von trockenem Dimethylsulfoxid und Tetrahydrofuran hergestellt worden war. Bei der Reaktion achtete man tunlichst darauf, ein Ansteigen der Temperatur und einen Natriumhydridüberschuß zu vermeiden, da sonst eine Isomerisierung des Produktes eintrat^{41) - 48)}. Nach vierzig Stunden zersetzte man das Rohgemisch mit Eis und Salzsäure, sättigte mit Natriumchlorid und extrahierte fünfmal mit n-Pentan. Die vereinigten Extrakte wurden neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel zog man am Rotationsverdampfer ab und destillierte den Rückstand an einer Vigreuxkolonne.

Sdp. $88-91^{\circ}\text{C}/1\text{ mm}$

Ausb. 19,5 g (137 m Mol) = 50.2 % d. Th.

NMR (CCl_4): $\tau = 4,35 - 4,70$ (m; Vinyl-H, 2H);
 $\tau = 6,78 - 6,94$ (m; α -Methylen-H, 2H);
 $\tau = 8,83$ (s; CH_3 , 9H);
 $\tau = -1,9$ (s; Carboxyl - H)

10.5.3. 5,5-Dimethyl-3-hexenol-1,1-d₂ (39)¹¹²⁾

Die Reduktion der Säure erfolgte nach der unter 10.1.3. beschriebenen Methode.

Ansatz: 14,2 g (100 m Mol) 5,5-Dimethyl-3-hexensäure (38) in 100 ml abs. Diäthyläther, 4,2 g (100 m Mol) Lithium-aluminiumdeuterid in 350 ml abs. Diäthyläther.

Sdp. $84-86^\circ\text{C}/20$ mm (Lit. ¹¹⁸⁾ Sdp. $80-81^\circ\text{C}/16$ mm)

Ausb. 10,1 g (77,6 m Mol) = 77,6 % d. Th.

NMR (CCl_4): $\tau = 4,5 - 5,2$ (m; Vinyl-H, 2H);
 $\tau = 6,35$ (s; OH);
 $\tau = 7,65$ (d; J = 6 Hz, β -Methylen-H, 2H);
 $\tau = 8,93$ (s; CH_3 , 9H)

Deuterierungsgrad: 99 % (NMR)

10.5.4. 5,5-Dimethyl-3-hexenylbromid - 1,1 - d₂ (40).

Ansatz: 10 g (77 m Mol) 5,5 - Dimethyl - 3 - hexenol -1,1 - d₂ (39) in 100 ml abs. Diäthyläther und 1,7 g

abs. Pyridin, 8,6 g (31,5 m Mol) Phosphortribromid in 40 ml Diäthyläther, Reaktionstemperatur - 30°C. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei allen vorangegangenen Bromverbindungen.

Sdp. 85-90°C/20 mm

Ausb. 9,7 g (50,3 m Mol) = 65,4 % d. Th.

NMR (CCl_4): $\tau = 4,45 - 5,2$ (m; Vinyl-H, 2H);
 $\tau = 7,32$ (d; J = 6 Hz, β -Methylen-H, 2H);
 $\tau = 8,95$ (s; CH_3 , 9H);

IR (CCl_4): 2145 u. 2200 cm^{-1} (CD); 1645 cm^{-1} (C = C).

Anal.: calc. C 49,76 %; H 8,85 %; gef. C 50,01 %, H 8,61 %

Reinheit: (G. C.): 98 %

Deuterierungsgrad: 99 % (NMR)

10.5. 5,5 - Dimethyl - 3 - hexenylmagnesiumbromid - 1,1 - d₂ (50).

Ansatz: 6 ml Diäthyläther, 2,5 g Magnesium, 2 ml 5,5-Dimethyl-3-hexenylbromid-1,1-d₂ (40).

Durch vorsichtiges Abziehen eines Teils des Lösungsmittels wurde eine Konzentration von 1,8 Mol/l erreicht.

Ausbeute: 20 % (NMR);

28 % (Titration)

10.6. 4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid - 1,1 - d₂ (51).

10.6.1. 4-Methyl - 2 - pentensäure (41)⁴⁹⁾.

Bei 0°C wurden unter Rühren in eine Lösung von 165 g (1,6 Mol) Malonsäure in 330 g abs. Pyridin 115 g (1,6 Mol) getrockneter und frisch destillierter Isobutyraldehyd eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und danach sieben Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde auf Eis gegossen, mit 800 ml halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert und die wässrige Phase viermal mit Diäthyläther extrahiert. Die ätherischen Extrakte wusch man neutral und trocknete über Magnesiumsulfat. Das vom Äther befreite Rohprodukt reinigte man destillativ über eine Vigreuxkolonne.

Sdp. 54-57°C/0,1 mm (Lit. 49) Sdp. 105-107/12 mm)

Ausb. 81 g (710 m Mol) = 44,4 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = -2,26 (s; Carboxyl-H);
 τ = 2,9 - 3,42 (m; Vinyl-H, 1H);
 τ = 4,25 - 4,7 (m; Vinyl-H, 1H);
 τ = 7,3 - 8,05 (m; Methin-H, 1H);
 τ = 9,0 (d, J = 6 Hz; CH₃, 6H)

10.6.2. 4-Methyl-3-pentensäure (42)^{49) 50)}.

20 g (175 m Mol) 4-Methyl - 2 - pentensäure (41) wurden zusammen mit 120 g Kaliumhydroxid in 250 ml Wasser gelöst, für fünfzehn Stunden auf 100°C erhitzt, auf Eis gegossen und angesäuert. Die wässrige Phase wurde mit Natriumchlorid gesättigt und wie unter 10.6.1. beschrieben aufgearbeitet. Das Produkt bestand aus einem Isomerengemisch:

4-Methyl - 3- pentensäure: = 85 : 15

4-Methyl - 2- pentensäure

Sdp. 80 - 82°C/7 mm (Lit. ⁵⁰⁾ 100-103°C/12 mm)

Ausb. 12,9 g (113 m Mol) = 64,8 % d. Th.

NMR (CCl₄): τ = -1,8 (s; Carboxyl -H);

τ = 4,83 (t, J = 7 Hz; Vinyl-H, 1H);

τ = 7,1 (d, J = 7 Hz; α -Methylen-H, 2H);

τ = 8,34 (s; CH₃, 3H);

τ = 8,39 (s; CH₃, 3H)

10.6.3. 4-Methyl- 3 - pentenol - 1,1 - d₂ (43)¹¹²⁾.

Die 4-Methyl- 3- pentensäure (42) wurde nach der unter 10.1.3. beschriebenen Methode zum Alkohol reduziert.

Ansatz: 7,5 g (179 m Mol) Lithiumaluminiumdeuterid in 400 ml abs. Diäthyläther, 20,4 g (179 m Mol) 4- Methyl -

3 - pentensäure in 250 ml abs. Diäthyläther.

Sdp. 68°C - 70°C /26 mm (Lit. ¹²⁰) 60°C /13 mm)

Ausb. 13,1 g (128 m Mol) = 71,5 % d. Th.

NMR (CCl_4): $\tau = 5,0$ (m; Vinyl-H, 1H);

$\tau = 6,62$ (s; OH);

$\tau = 7,8$ (d; $J = 7$ Hz; β -Methylen-H, 2H);

$\tau = 8,34$ (s; CH_3 , 3H);

$\tau = 8,39$ (s; CH_3 , 3H)

Das Produkt enthielt noch 15 % 4-Methyl - 2 - pentenol - 1,1 - d_2 , das bis auf einen Rest von 0,9 % gaschromatographisch bei 98°C abgetrennt wurde.

(verwendete Säule: Länge 4 m, Durchmesser 10 mm; Trägermaterial: Kieselgur 0,4 mm, stationäre Phase: Carbowax 4000, Belegung: 21 %).

10.6.4. 4-Methyl - 3 - pentenylbromid - 1,1 - d_2 (44)¹¹⁴.

Ansatz: 5,4 g (53 m Mol) 4-Methyl - 3 - pentenol-

1,1 - d_2 (43) in 75 ml abs. Diäthyläther, 5,4 g (20 m Mol)

Phosphortribromid in 50 ml abs. Diäthyläther; Reaktionstemperatur: -30°C .

Trotz der niedrigen Reaktionstemperatur trat teilweise Isomerisierung in 4-Methyl-2-pentenylbromid-1,1- d_2 ein.

Das allylische Nebenprodukt konnte weder durch Destillation, noch durch Säulenchromatographie abgetrennt werden. Versuche der Reinigung mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie führten zu erheblichen Verlusten, da teilweise Zersetzung im Einspritzblock stattfand.

Sdp. $73-77^{\circ}\text{C}/20\text{ mm}$ (Lit. ¹¹⁹) Sdp. $154^{\circ}\text{C}-155^{\circ}\text{C}$)

Ausb. 4,5 g (27,3 m Mol) = 51,5 % d. Th.

NMR (CCl_4): $\tau = 5,15$ (m; Vinyl-H; 1H);
 $\tau = 7,62$ (d; $J = 6,5\text{ Hz}$; β -Methylen-H, 2H);
 $\tau = 8,45$ (s; CH_3 , 3H);
 $\tau = 8,40$ (s; CH_3 , 3H)

Reinheit (G. C.): 92 % 4-Methyl - 3 - pentenylbromid - $1,1 - d_2$, 8 % 4-Methyl - 2 - pentenylbromid - $1,1 - d_2$.

Deuterierungsgrad: über 98 % (NMR)

10.6.5. 4-Methyl- 3- pentenylmagnesiumbromid $-1,1-d_2$ (51).

Ansatz: 2 g Magnesium, 4,0 m l Diäthyläther, 1,6 ml 4-Methyl-3-pentenylbromid- $1,1-d_2$ (44). Infolge der 8 %igen Verunreinigung an 4-Methyl-2-pentenylbromid- $1,1-d_2$ ent-

stand bei der Synthese ein relativ hoher Prozentsatz an Kopplungsprodukten. Wurde die Grignardlösung aber bei 0°C/8 mm eingeengt und anschließend mit Diäthyläther verdünnt, so verringerten sich die Kopplungsprodukte um etwa 60 %.

10.7. 3- Butenylmagnesiumbromid.

Ansatz: 1 g Magnesium, 1,5 ml Diäthyläther, 0,8 ml Cyclopropylcarbinylbromid.

Ausb. 86 % (NMR)

10.8. Darstellung der Grignardlösungen für die Experimente zur Äquilibrierung und zur Isomerisierung.

Der etwa zweimolaren Lösung von trans-3-Pentenylmagnesiumbromid-1,1-d₂ wurden 2,5 ml entnommen und auf 10 NMR-Röhrchen verteilt. Drei Röhrchen wurden soweit gefüllt, daß Messungen am NMR-Gerät gut möglich waren. Der Rest der Lösungen wurde auf die sieben anderen Röhrchen verteilt. Abgeschmolzen wurden die Röhrchen unter Stickstoff und Eiskühlung. Neun Röhrchen bildeten eine Meßreihe für die Äquilibrierung und gleichzeitige Isomerisierung bei 100°C; das zehnte diente zur Messung der Äquilibrierung bei 120°C. Die noch vorhandene 2 molare Grignardlösung wurde mit Lösungsmittel verdünnt, die neue Konzentration durch Titration bestimmt und wie

oben beschrieben verwendet.

Die Meßreihen für die Isomerisierung von cis-, trans-3-Pentenyl-magnesiumbromid wurden ebenso hergestellt. Bei den Versuchen mit Tetrahydrofuran- und Äthergemischen synthetisierte man die metallorganische Verbindung (3-Pentenylmagnesiumbromid-2,2-d₂) jeweils getrennt in jedem der beiden Lösungsmittel und brachte dann durch Zugabe von reinem Lösungsmittel auf annähernd gleiche Konzentration. Die NMR-Röhrchen wurden unter Stickstoff mit einer Fortunapipette gefüllt, um exakte Mengenverhältnisse der beiden Grignardlösungen angeben zu können.

Bei den Versuchen mit HMPT gab man zu jeweils 0,5 ml Grignardlösung in einem Röhrchen einmal 10 µl, das andere Mal 20 µl HMPT mit einer Gaschromatographiespritze zu.

Erhitzt wurden die Proben in Ölbadthermostaten bei 100 und 120°C.

10.9. Quantitative gaschromatographische Untersuchungen

Die Proben mit den metallorganischen Verbindungen wurden auf fein zerstoßenes Trockeneis gegossen. Nach dem Auftauen wurde 10 %ige Sodalösung zugegeben und mit Äther extrahiert. Die ätherische Phase enthielt die Neutralprodukte. Man säuerte die alkalischen Extrakte

mit Salzsäure an, sättigte mit Natriumchlorid und schüttelte mehrmals mit Diäthyläther aus. Die Carbonsäuren wurden mit einem großen Überschuß ätherischer Diazomethanolösung versetzt.

Das Lösungsmittel entfernte man teilweise durch vorsichtige Destillation; war die Lösung auf etwa 10 ml eingeeengt, so wurde filtriert und nochmals mit wenig Diazomethanolösung versetzt. Zur gaschromatographischen Analyse wurde die Lösung auf etwa 0,75 ml eingeeengt. Bei allen Untersuchungen der Ester wurden die Gerätebedingungen konstant gehalten: Einspritzblock 130°C, Detektor (FID) 250°C, Empfindlichkeit 10^3 , Säulentemperatur 83°C.

Integrator: noise suppression 3, up slope 0,1 mV/min, down slope 0,03 mV/min.

Die Integrationswerte für die Ester bei den obigen Gerätebedingungen streuten bei Zählraten von 3000×10^2 - 3000×10^3 nur statistisch. Die Probenmengen wurden deshalb von 0,5 µl bis 1,2 µl variiert, da die Zählraten dann im angegebenen Bereich lagen. Jede Probe wurde bis zu zehnmal eingespritzt. Aus den erhaltenen Werten wurde jeweils ein Mittelwert gebildet. Die Meßwerte hatten eine Fehlerbreite von 0,7 % der absoluten Werte.

Bei den oben angegebenen Gerätebedingungen hatten die Peaks der Ester in den Chromatogrammen die Formen Gauß'scher Glockenkurven, dadurch war eine graphische Auswer-

tung (Peakhöhe x Halbwertsbreite)¹²⁰⁾ gut möglich. Die ermittelten Werte stimmten mit denen vom elektronischen Integrator auf $\pm 0,4 \%$ überein.

10.10. Auswertung der Kernresonanzmessungen.

Da die einzelnen elektronischen Integrationen voneinander abwichen, wurde die Zahl der Messungen erhöht. Führt man etwa zehn Messungen an jedem Signal durch, um Änderungen der Spinnergeschwindigkeit auszugleichen, dann schwankten die Meßwerte um ein statistisches Mittel. Um weitere Schwankungen der Meßwerte zu vermeiden und bei konstanten Meßbedingungen zu arbeiten, wurden alle Messungen mit gleicher Einstellung des elektronischen Teils des Gerätes gemessen.

Für alle Messungen erreichte man einen annähernd konstanten Null-Linienverlauf, indem man die Integration immer in gleicher Entfernung vom zu messenden Signal begann. Ein eingezeichneter Markierungspunkt in konstanter Entfernung vom Signal erleichterte dies.

Als Bezugssignal, das von den Lösungsmittelbanden abgesetzt war und deshalb auch gut zu integrieren war, bot sich das der Vinylprotonen an. Es wurde über die gesamten Vinylprotonen integriert, weil nur so ein konstanter Null-Linienverlauf zu erreichen war. Dieses Signal, das als zeitlich unveränderlicher Standard gewählt wurde,

setzte man zum neu auftauchenden oder abnehmenden Signal der α -Methylenprotonen ins Verhältnis.

Die auf diese Weise erhaltenen Meßwerte hatten gegen Ende der Gleichgewichtseinstellung eine Fehlerbreite von etwa drei Prozent.

10.11. Ausbeutebestimmungen bei α -deuterierten Grignardverbindungen.

Bei den Verbindungen (46), (47) und (48) mit α -Methylenprotonen wurde nach der Synthese die Ausbeute NMR-spektroskopisch bestimmt. Man verglich dabei die Intensität der α -Methylenprotonen der Grignardverbindung mit der Gesamtintensität der Vinylprotonen. Gleichzeitig ermittelte man noch das Verhältnis (c) der α -Methylenprotonen der Grignardverbindung zu denen des Lösungsmittels.

Durch Titration mit 0,1 n - Salzsäure wurde der basische Anteil von 0,3 ml Grignardlösung nach der Hydrolyse festgestellt. Dabei darf angenommen werden, daß dieser Wert mit der Grignardkonzentration übereinstimmt. Die titrimetrisch bestimmten Werte und das Verhältnis (c) der

α -Methylenprotonen von Grignardverbindung und Lösungsmittel wurden in einer Eichkurve aufgetragen. Mit Hilfe

dieser Eichkurve war es möglich, auch die Ausbeuten der

α -deuterierten Grignardverbindungen NMR-spektroskopisch abzuschätzen.

Hatte man die Konzentration an metallorganischer Verbindung durch Titration bestimmt, so konnte man aus der Eichkurve das theoretische Verhältnis (c_E) der α -Methylensignale von Lösungsmittel und Grignardverbindung ablesen. Aus diesem Verhältnis und dem Verhältnis (C) der Intensitäten von α -Methylenprotonen ($J_{(\alpha)}$) des Lösungsmittels : Vinylprotonen ($J_{(V)}$) konnte die Ausbeute an α -deuterierter Grignardverbindung berechnet werden:

Ausbeute (NMR) [%] :

$$\frac{J_{(\alpha \text{ Gr})} \cdot 100}{J_{(V)}} = \frac{C}{J_{(\alpha)}} \cdot \frac{J_{(\alpha)} \cdot 100}{c_E} = \frac{C \cdot 100}{c_E}$$

mit den Werten:

aus dem NMR-Spektrum:

$$C = \frac{J_{(\alpha)}}{J_{(V)}} \quad J_{(V)} = \frac{J_{(\alpha)}}{C}$$

aus der Eichkurve:

$$c_E = \frac{J_{(\alpha)}}{J_{(\alpha \text{ Gr})}} \quad J_{(\alpha \text{ Gr})} = \frac{J_{(\alpha)}}{c_E}$$

$J_{(V)}$ = Intensität der Vinylprotonen

$J_{(\alpha \text{ Gr})}$ = Intensität der α -Methylenprotonen der Grignardverbindung

$J_{(\alpha)}$ = Intensität der α -Methylenprotonen des Lösungsmittels.

Die nach dieser etwas komplizierten Methode ermittelten Ausbeuten lagen bei (45) und (50) bis zu 20 % unter den Ausbeuten, die nur durch Titration bestimmt worden waren (vgl. 2.7.). Die titrimetrisch bestimmten Ausbeuten ergaben sich durch Vergleich der eingesetzten Menge (Mol) Bromid mit der der entstandenen Grignardverbindung (Konzentration . Volumen).

Wertetabelle für die Abbildungen 3, 4 und 8:

U3			U4			U5		
Zeit[h]	A	D	Zeit[h]	A	D	Zeit[h]	A	D
45	4,5	1,27	23	2,3	1,11	23	5,1	1,3
60,5	6,0	1,35	45	5,8	1,32	45	7,9	1,57
85	6,9	1,49	61	6,2	1,41	60	9,0	1,59
118	9,1	1,72	85	8,9	1,59	70	11,3	2,08
187	11,6	2,2	118	10,0	1,9	85	12,7	2,4
281	14,2	3,1	193	12,5	2,51	187	17,0	5,9
398	15,7	4,6	287	16,0	4,2	257	17,7	6,2
461	17,5	6,0	404	18,0	7,0	351	20,8	23
			467	18,5	8,8			
$A_{G1} = 21$			$A_{G1} = 21$			$A_{G1} = 21$		

U6			U7			U12		
Zeit[h]	A	D	Zeit[h]	A	D	Zeit[h]	A	D
25	8,0	1,63	7	9,05	1,7	14	70,5	1,19
53	13,0	2,66	26	16,6	4,8	44	64,7	1,45
86	15,3	3,7	40	17,0	5,1	69	62	1,61
137	18,2	7,2	54	19,2	11,7	130	57,8	1,96
177	19,3	12,3	87	20,1	23,4	224	50,8	3,4
200	19,9	19,0				342	44,9	6,5
						414	41,3	12,8
$A_{G1} = 21$			$A_{G1} = 21$			$A_{G1} = 38,2$		

U13			U14			U15		
Zeit[h]	A	D	Zeit[h]	A	D	Zeit[h]	A	D
7,5	69,2	1,05	14	69	1,27	14	62,3	1,6
26,0	55,5	1,92	44,5	57,3	1,34	44,5	54,8	2,34
48,0	48,0	3,27	69	59,3	1,86	68,5	51,4	2,95
60,0	46,5	4,1	117	53,3	2,62	100,0	48,2	3,95
70,0	43,4	6,0	210	46,7	4,70	130	45,9	5,1
			328	41,6	12,8	224	41,1	14,2
			400	40	27,6	317	39	64,0
$A_{G1} = 37,4$			$A_{G1} = 38,5$			$A_{G1} = 38,4$		

U5i			U4i			U3i		
Zeit[h]	A _{cis}	D	Zeit[h]	A _{cis}	D	Zeit[h]	A _{cis}	D
23	12,1	1,65	23	10,0	1,37	23	8,8	1,25
30	15,7	2,40						
46,5	16,2	2,64	46,5	14,4	2,1	46,5	12,6	1,7
62	19,8	5,7	70,0	17,2	3,1	72	16,1	2,0
72	20,4	7,1	95,5	19,5	5,2	95	17,1	3,05
86,5	21,7	14,7	120,0	21,0	9,0	120	19,2	4,8
120	22,2	25,3				145	20,3	6,8
						173	21,0	9,3
$A_{G1} = 22,9$			$A_{G1} = 22,9$			$A_{G1} = 22,9$		

U33			U34			U35		
Zeit[h]	A _{cis}	D	Zeit[h]	A _{cis}	D	Zeit[h]	A _{cis}	D
10	53,4	1,2						
26	45,2	1,62	23	53,1	1,19	33	8,1	1,4
45	39,6	2,14	48	49,8	1,38	63	13,1	2,15
86	30,5	4,45	72	45,5	1,57	130	18,2	5,2
140	26,0	9,4	120	39,1	2,16	206	20,4	11,8
207	23,6	22,8	206	34,5	2,96	351	21,3	30,0
			257	31,0	4,1			
			340	27,8	6,4			
A _{G1} = 21,9			A _{G1} = 22,0			A _{G1} = 22,0		

U36		
Zeit[h]	A _{cis}	D
22	38,3	2,28
44	28,7	5,52
58	27,5	6,7
68	24,9	12,7
91	23,9	19,5
115	22,9	41,2

$$D = \frac{A_{2G1}}{A_{2G1} - A_2} = \frac{K A_{1(0)} - A_{2(0)}}{K A_1 - A_2}$$

Der Index (0) bedeutet
zur Zeit 0.

$$A_{G1} = 22,0$$

Literaturverzeichnis

- 1) J. D. Roberts u. R. H. Mazur, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2509 (1951).
- 2) Übersicht: H. Hanack u. H. J. Schneider, Fortschr. chem. Forsch. 8, 554 (1967).
- 3) M. E. H. Howden u. J. D. Roberts, Tetrahedron Suppl. (London) 2, 403 (1963).
- 4) W. Kirmse u. K. H. Pook, Chem. Ber. 98, 4022 (1965).
- 5) L. Friedmann u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1002 (1960).
- 6) G. L. Bird, H. M. Frey u. J. D. R. Stevens, Chem. Commun. 1967, 707.
- 7) E. A. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7462 (1972).
- 8) T. A. Halgren, M. E. H. Howden, M. E. Medof u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3051 (1967).
- 9) E. Renk, P. R. Shafer, W. H. Graham, R. H. Mazur u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1987 (1961).
- 10) L. K. Montgomery, J. W. Matt u. I. R. Webster, J. Amer. Chem. Soc. 89, 923 (1967).
- 11) D. J. Patel, C. L. Hamilton u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5144 (1965).

- 12) L. K. Montgomery u. J. W. Matt, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6556 (1967).
- 13) L. K. Montgomery u. J. W. Matt, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3050 (1967).
- 14) E. Simonetta u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 76, 18 (1954).
- 15) M. S. Silver, P. R. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2646 (1960).
- 16) A. Maercker u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1742 (1966).
- 17) A. Maercker, Habilitationsschrift, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1968.
- 18) A. Maercker u. K. Weber, Liebigs Ann. Chem. 756, 43 (1972).
- 19) C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 830 (1970).
- 20) R. Geuß, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1971.
- 21) E. P. Köhler u. F. R. Butler, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1036 (1926).
- 22) H. Burton u. C. K. Ingold, J. Chem. Soc. (London) 1929, 2029.
- 23) J. Thiele u. P. Jehl, Ber. dtsh. Ges. 35, 2320 (1902).
- 24) A. A. Goldberg u. R. P. Linstead, J. Chem. Soc. (London) 1928, 2351.

- 25) L. Crombie u. S. H. Harper, J. Chem. Soc. (London) 1950, 1712.
- 26) M. Julia, S. Julia u. J. Amandric du Chaffaut, Bull. Soc. chim. France 1960, 1735.
- 27) M. Julia, S. Julia u. S. Y. Tchen, Bull. Soc. chim. France 1961, 1849.
- 28) M. Julia, S. Julia, T. S. Yu u. C. Neuville, Bull. Soc. chim. France 1960, 1381.
- 29) R. G. Pearson u. R. H. Langer, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1065 (1953).
- 30) B. Stalla-Bourdillon u. C. Descoins, Bull. Soc. chim. France 1964, 2533.
- 31) M. Julia, M. Caput u. C. Descoins, Bull. Soc. chim. France 1965, 2135.
- 32) S. Sarel u. R. Ben-Shoshan, Tetrahedron Lett. 1965, 1053.
- 33) M. Hanack u. H. Eggenesperger, Angew. Chem. 74, 116 (1962).
- 34) M. Hanack u. H. Eggenesperger, Liebigs Ann. Chem. 663, 31 (1963).
- 35) M. J. Jorgensson, Tetrahedron Lett. 1962, 559.
- 36) J. H. Brewster u. H. O. Bayer, J. Org. Chem. 29, 105 (1964).

- 37) L. F. Hatch u. S. S. Nesbitt, J. Amer. Chem. Soc. 72, 729 (1950).
- 38) J. F. Lane, J. F. Fentress u. L. T. Sherwood jr., J. Amer. Chem. Soc. 66, 545 (1944).
- 39) L. Falaise u. R. Frognier, Bull. Soc. Chim. Belg. 42, 427 (1933).
- 40) H. S. Corey, J. R. D. McCormick u. W. E. Swenson, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1884 (1964).
- 41) A. Schriesheim, J. E. Hoffmann u. C. A. Rowe jr., J. Amer. Chem. Soc. 83, 3731 (1961).
- 42) A. Schriesheim u. C. A. Rowe jr., J. Amer. Chem. Soc. 84, 3160 (1962).
- 43) S. Bank, C. A. Rowe jr. u. A. Schriesheim, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2115 (1963).
- 44) A. Schriesheim, C. A. Rowe jr. u. L. Naslund, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2111 (1963).
- 45) W. von E. Doering u. P. P. Gaspar, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3043 (1963).
- 46) F. Asinger, B. Fell u. P. Krings, Chem. Ber. 99, 1737 (1966).
- 47) S. Bank, A. Schriesheim u. C. A. Rowe jr., J. Amer. Chem. Soc. 87, 3244 (1965).
- 48) P. L. Lucchesi, Chim. et Ind., 47, 1313 (1965); Chem. Abstr. 65, 5325 h (1966).

- 49) K. Babor u. J. Jezo, Chem. Zvesti 8, 18 (1954); Chem. Abstr. 49, 7495 g (1955).
- 50) A. A. Goldberg u. R. P. Linstead J. Chem. Soc. (London) 1928, 2351.
- 51) S. Tripett, Advan. Org. Chem. 1, 83 (1960).
- 52) J. R. Holum, J. Org. Chem. 26, 4814 (1961).
- 53) M. S. Newman u. S. Seshadri, J. Org. Chem. 27, 76 (1962).
- 54) J. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler u. L. H. Sarett, J. Amer. Chem. Soc. 75, 422 (1953).
- 55) J. Attenburow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen u. T. Walker, J. Chem. Soc. (London) 1953, 2189.
- 56) O. Mancera, G. Rosenkranz u. F. Sondheimer, J. Chem. Soc. (London) 1953, 2189.
- 57) N. Kornblum, J. W. Jones u. G. J. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4113 (1959).
- 58) V. Mahadevan, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 41, 520 (1964); Chem. Abstr. 61, 8181 d (1964).
- 59) D. H. R. Barton, B. J. Garner u. R. H. Wightmann, J. Chem. Soc. (London) 1964, 1855.
- 60) D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, 1. Aufl., S. 180 - 188, Academic Press New York and London 1965.
- 61) T. Holm, Tetrahedron Lett. 1966, 3329.

- 62) D. O. Cowan, J. Hsu u. J. D. Roberts, J. Org. Chem. 29, 3688 (1964).
- 63) T. Holm, Acta. Chem. Scand. 19, 1819 (1965).
- 64) H. C. House, R. A. Latham u. G. M. Whitesides, J. Org. Chem. 32, 2481 (1967).
- 65) E. A. Hill u. J. A. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4663 (1964).
- 66) M. S. Kharasch u. O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice-Hall Co., Inc. New York 1954.
- 67) C. Rüchardt u. H. Trautwein, Chem. Ber. 95, 1197 (1962).
- 68) H. M. Walborsky u. A. E. Young, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3288 (1964).
- 69) H. W. H. J. Bodewitz, C. Blomberg u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1972, 281.
- 70) H. H. Grootveld, C. Blomberg u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 2712.
- 71) H. R. Ward, R. G. Lawler u. T. A. Marzilli, Tetrahedron Lett. 1970, 521.
- 72) zitiert nach 11
- 73) A. Maercker u. W. Streit, Angew. Chem. 84, 531 (1972).
- 74) C. H. Bamford u. C. F. H. Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 2, The Theory of Kinetics, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New-York 1969.

- 75) R. E. Dessy, G. S. Handler, J. H. Wotiz u. C. A. Hollingsworth, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3476 (1957).
- 76) R. M. Fuoss u. C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 55, 2387 (1933).
- 77) M. B. Smith u. W. E. Becker, Tetrahedron 22, 3027 (1966).
- 78) J. E. Leffler u. E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, 1. Aufl., S. 29, John Wiley a. Sons, Inc. New York and London 1963.
- 79) H. Normant. Bull. Soc. Chim. France 1968, 793.
- 80) A. D. Vreugdenhil u. C. Blomberg, Rec. Trav. Chim. 82, 453 (1963).
- 81) N. W. Kondyrew u. D. P. Manojew, Ber. dtsch. Ges. 58, 459 (1925).
- 82) W. V. Evans u. L. M. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1474 (1933).
- 83) C. Ashby u. M. B. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4364 (1964).
- 84) H. Hashimoto, T. Nakano u. H. Okada, J. Org. Chem. 30, 1234 (1965).
- 85) W. V. Evans u. R. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2865 (1942).
- 86) R. E. Dessy u. R. M. Jones, J. Org. Chem. 24, 1685 (1959).
- 87) E. C. Ashby u. F. Walker, J. Organometal. Chem. 7, P 17 (1967).

- 88) W. Slough u. A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc. (London) 1955, 108.
- 89) L. Mortinot, Bull. Soc. Chim. Belg. 76, 617 (1967).
- 90) H. F. Ebel u. B. O. Wagner, Chem. Ber. 104, 320 (1971).
- 91) J. Ducom u. B. Denise, J. Organometal.Chem. 26, 305 (1971).
- 92) G. M. Whitesides, M. Witanowski u. J. D. Roberts, J.Amer. Chem. Soc. 87, 2854 (1965).
- 93) G. Wittig, Quart. Rev. XX, 191 (1966).
- 94) W. Tochtermann. Angew. Chem. 78, 355 (1966).
- 95) D. F. Evans u. G. V. Fazakerly, J. Chem. Soc. (London) A 1971, 184.
- 96) G. A. Russell u. H. Malkus, J. Amer. Chem. Soc. 89, 160 (1967).
- 97) C. U. Pittmann u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5123 (1965).
- 98) D. J. Patel, M. E. Howden u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3218 (1963).
- 99) S. Forsen u. T. Norin, Tetrahedron Lett. 39, 2845 (1964).
- 100) N. C. Deno Chem. Eng. News 42, 88 (1964).
- 101) H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl., S. 367, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962.

- 102) W. S. Price u. W. T. Tutte, Proc. Soc. (London) A 174, 207 (1940).
- 103) E. R. Carr u. H. Stücklen, J. Chem. Phys. 4, 760 (1936).
- 104) M. E. Howden, A. Maercker, J. Burdon u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1732 (1966).
- 105) Übersicht: H. Fischer u. J. Bargon, Accounts Chem. Res. 2, 110 (1969).
- 106) Übersicht: U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 795 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 763 (1970).
- 107) J. Bargon, H. Fischer u. U. Johnsen, Z. Naturforschg. 22a, 1556 (1967).
- 108) H. R. Ward, Accounts Chem. Res. 5, 18 (1971).
- 109) R. G. Lawler, Accounts Chem. Res. 5, 25 (1971).
- 110) D. C. Neckers, Mechanistic Organic Photochemistry Reinhold Publishing Corporation New York 1967.
- 111) G. Hesse, Chromatographisches Praktikum, 1. Aufl. S. 55, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1968.
- 112) Organikum, 5. Aufl., S. 481, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.
- 113) L. Crombie u. S. H. Harper, J. Chem. Soc. (London) 1950, 877.
- 114) Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl) Band V/4, S. 390, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

- 115) Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl) Band V/3, S. 899, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.
- 116) Y. M. Slobodin u. J. N. Shokov, Zhur. Obshchei Khim. 22, 208 (1952); Chem. Abstr. 46, 10112 a (1952).
- 117) D. B. Denny u. C. C. Smith, J. Org. Chem. 27, 3404 (1962).
- 118) L. Crombie, J. Gold, S. H. Harper u. B. J. Stokes, J.Chem. Soc. (London) 1956, 136.
- 119) Y. M. Slobodin, V. J. Grigor'eva u. Y. E. Shmulyakivskic, Zhur. Obshchei Khim 23, 1873 (1953); Chem. Abstr. 49, 192 b (1955).
- 120) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, 1. Aufl. Bd. IV S. 118, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.

L e b e n s l a u f

Am 17. Mai 1943 wurde ich in Erlangen als zweiter Sohn des Bernhard Streit und seiner Ehefrau Maria geboren und röm.-katholisch getauft und erzogen. Seit dem 23. Oktober 1970 bin ich verheiratet.

Vom 1. September 1949 bis 20. Juli 1954 besuchte ich in Erlangen die Volksschule. In Erlangen war ich auch von 1954 bis 1963 an der Ohm-Oberrealschule. An dieser Schule legte ich im Juni 1963 die Reifeprüfung ab.

Von 1963 bis 1965 leistete ich meinen Wehrdienst ab und wurde als Leutnant der Reserve entlassen.

Im Wintersemester 1965/66 begann ich an der Universität Erlangen/Nürnberg das Studium der Chemie. Am 21. Februar 1968 unterzog ich mich der Diplom-Chemiker-Vorprüfung, am 21. September 1970 bestand ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Unter Anleitung von Herrn wiss. Rat Dr. A. Maercker führte ich die Diplomarbeit aus. Seit Oktober 1970 bin ich am Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen/Nürnberg als wissenschaftliche Hilfskraft tätig.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990